



Étude in situ par microscopie à force atomique de la corrosion localisée d'un acier inoxydable 304L

Frantz Martin

► To cite this version:

Frantz Martin. Étude in situ par microscopie à force atomique de la corrosion localisée d'un acier inoxydable 304L. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2005. Français. NNT : . tel-00425409

HAL Id: tel-00425409

<https://theses.hal.science/tel-00425409>

Submitted on 21 Oct 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° D'ORDRE

Thèse

présentée par

Frantz MARTIN

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Paris VI

Spécialité : **Matériaux et Corrosion**

ÉTUDE *in situ* PAR MICROSCOPIE À FORCE ATOMIQUE DE LA CORROSION LOCALISÉE D'UN ACIER INOXYDABLE 304L

Soutenue publiquement le 15 décembre 2005
devant la Commission d'Examen composée de :

M. Philippe ALLONGUE
M. Christian BATAILLON
M. Jacques COUSTY
M. Didier DEVILLIERS
M. Philippe MARCUS
M. Roland OLTRA

Rapporteur
Examineur
Examineur
Professeur de l'UPMC
Directeur de Thèse
Rapporteur

Thèse préparée au CEA Saclay
Au Laboratoire de Morphologie des Surfaces
Service de Physique et Chimie des Surfaces et Interfaces

Remerciements

Je remercie cordialement Philippe Allongue, Directeur de Recherches au CNRS à l'École Polytechnique, et Roland Oltra, Directeur de Recherches au CNRS à l'Université de Bourgogne, pour avoir mobilisé leur temps et leurs compétences pour juger ce manuscrit de thèse. Didier Devilliers, Professeur de l'Université Pierre et Marie Curie, m'a fait l'honneur de présider cette Commission d'Examen : merci vivement. Merci à Philippe Marcus pour m'avoir accordé sa confiance en tant que directeur de thèse, correspondant auprès de l'Université Pierre et Marie Curie. Je remercie Elisabeth Bouchaud pour m'avoir accueilli ces trois années au sein du SPCSI, ce fut un réel plaisir. Sans Damien Féron, instigateur de ce projet et initiateur de la collaboration entre les laboratoires SPCSI et LECA, ce travail n'aurait pas vu le jour, et je lui en suis reconnaissant.

Jacques Cousty fut réellement mon encadrant et directeur de thèse au CEA. Ses conseils avisés, son savoir encyclopédique, sa gentillesse et sa disponibilité ont fait de lui l'encadrant idéal. Merci mille fois à Jacques, qui m'a initié aux joies des microscopies à sondes locales. Aussi pour avoir partagé mon amour du voyage, en Afrique et au Pérou, pour ces temps morts dédiés à la rêverie, je le remercie. Qu'il trouve ici toute l'expression de ma reconnaissance, de ma gratitude et de ma sympathie. Christian Bataillon, qui a toujours été disponible pour me conseiller, a su rendre à mes yeux la corrosion bougrement plus "sexy". Sa bonne humeur, sa gentillesse, son enthousiasme et ses compétences resteront indéniablement gravés dans ma mémoire.

Je remercie également très chaleureusement Jean-Loup Masson, qui a partagé mon bureau et mon rock pendant un an. Sans lui et son travail (ingrat), le montage n'aurait pas pu être prêt à temps et cette thèse n'existerait pas. Merci aussi à Sophie Fréchar, qui a passé 18 mois dans mon bureau en post-doc, pour sa joie de vivre, son énergie et pour m'avoir supporté et initié aux joies de la course à pieds, de la petite mirabelle de derrière les fagots et de l'EBSD.

Merci à mes relecteurs, et ils furent nombreux, pour leur travail et leur patience : Domitille, Jacques, Christian, Sophie, Guigui et Yves.

Toute ma gratitude va aussi aux acteurs de l'ombre, cachés derrière ce travail : Marie-Jo Guittet, pour sa gentillesse, pour m'avoir donné de son temps en XPS, et pour ses merveilleux gateaux ; Sylvain Foucquart, que j'ai souvent sollicité pour l'usinage d'éprouvettes ou d'échan-

tillons ; Sylvie Poissonnet pour les images au MEB-FEG ; Aldo Vittiglio, François Thoyer et Christophe Lubin pour les petites réparations et améliorations du STM. Merci à Pierre Layrolles d'avoir accepté cette collaboration fructueuse entre l'INSERM de Nantes et le SPCSI, et encore désolé pour les délais...

Je tiens aussi à remercier mes collègues du moment, permanents ou thésards, qui m'ont permis de m'épanouir dans mon travail, pour les discussions sur le sort des thésards, la chimie, la physique, et tout ce qui n'avait rien à voir : dans le désordre, Laurent Pham Van, grand orateur devant l'éternel, Nathalie, Silke et Mathieu mes aînés, Jérôme et Alexandre mes compagnons de trois ans, Christophe Dufour et Pierre Vigier les gai-lurons du LECA, Claudio, Sam, Salem, Yasmina, Yolande et tous ceux qui se reconnaîtront ...

Évidemment, toutes mes pensées et mon affection sont pour ceux qui m'ont permis d'oublier un peu mes travaux, lors de soirées mémorables, de voyages, de vacances ou de discussions au coin du feu : Dom, Willy del Perù, Ludo da Buda, Benj', Guigui, Jacques, Doubie, Nath, Gaëlle, Rimy, Margat, Touz, le club d'aviron de l'X, la Mean Machine ...

Pour leur soutien constant et fidèle, je tiens à remercier ma famille, et plus particulièrement mes parents Yves et Marie-Noëlle, ma soeur Ingrid, et Vincent.

And last but not least, merci Domitille pour tout ce que toi seule a pu m'apporter...

Table des matières

Remerciements	iii
Table des matières	v
Introduction	1
1 État de l'art	5
1.1 Formation et structure des films passifs	6
1.1.1 Films d'oxydes	6
1.1.2 Films passifs	7
1.1.3 Passivité des aciers austénitiques	9
1.1.4 L'apport des techniques à sondes locales	14
1.2 La corrosion par piqûres	16
1.2.1 Rupture de la passivité	17
1.2.2 Nucléation des piqûres et croissance	19
1.2.3 Aspect probabiliste de la corrosion par piqûres, incertitudes et difficultés de procédure expérimentale	25
1.2.4 Conclusions sur la corrosion par piqûres	26
1.3 La corrosion sous contrainte des aciers austénitiques	27
1.3.1 Les modèles de la corrosion sous contrainte	28
1.3.2 Effets du facteur d'intensité de contraintes	29
1.3.3 Initiation de la CSC : contrainte seuil et rôle de la corrosion localisée . . .	30
1.3.4 L'électrochimie et les mécanismes de la CSC	31
1.3.5 Corrosion induite par les contraintes résiduelles de surface	34
1.3.6 Conclusions concernant la corrosion sous contrainte	37
1.4 Discussion sur l'apport des techniques à sonde locale	38
1.4.1 Corrosion par piqûres au niveau des inclusions de MnS	38
1.4.2 Autre exemple : corrosion au niveau des précipités de carbures chrome . .	39
1.4.3 Utilisation des sondes locales en corrosion sous contrainte	41
1.4.4 Limites des techniques à sondes locales	45
1.5 Objectifs	45

2	Dispositifs expérimentaux	47
2.1	Le Microscope à Force Atomique (AFM)	48
2.1.1	Principes et fonctionnement de l'AFM en topographie	48
2.1.2	Forces d'interaction	51
2.1.3	Modes d'utilisation de l'AFM	52
2.2	La diffraction des électrons rétro-diffusés : EBSD	55
2.2.1	Historique	55
2.2.2	Les lignes de Kikuchi (ou EBSP)	56
2.2.3	Cartographie EBSD d'orientation	58
2.3	Le montage : un combiné "AFM, cellule électrochimique et platine de déformation"	59
2.3.1	L'AFM	60
2.3.2	La platine de déformation	61
2.3.3	La cellule électrochimique	61
2.3.4	L'ensemble global	63
2.4	Les éprouvettes	64
2.4.1	Matériau utilisé	64
2.4.2	Design et géométrie	65
2.4.3	Préparation de surface	65
2.5	Conclusions	69
3	AFM <i>in situ</i> et corrosion en solution chlorurée	71
3.1	Comportement électrochimique en milieu chloruré	72
3.2	À potentiel contrôlé proche du potentiel de piqûre	73
3.2.1	Piqûres aux joints de grains	74
3.2.2	Piqûres au niveau des bords de marches préexistantes	75
3.2.3	Piqûres au niveau de protubérances de surface	76
3.2.4	Influence de l'écrouissage	80
3.2.5	Développement des piqûres	91
3.3	Cinétique de croissance des piqûres	93
3.3.1	Suivi <i>in situ</i> de piqûres au cours du temps	93
3.3.2	Détermination du temps exact écoulé pour un profil donné	95
3.3.3	Cinétique	97
3.4	Conclusions : corrosion et AFM <i>in situ</i> sur des échantillons non contraints	103
4	Déformation plastique suivie <i>in situ</i> par AFM	105
4.1	Champ de contraintes dans la zone centrale de l'éprouvette	106
4.2	Suivi in-situ de la déformation de surface	107
4.2.1	Procédure expérimentale	107
4.2.2	Traction	108
4.2.3	Lignes de glissement	111
4.3	Étude complète : utilisation de l'EBSD	114
4.3.1	Indexation de l'orientation des grains en surface par EBSD avant traction	115

4.3.2	Traction et corrélation EBSD-AFM	117
4.4	Conclusion	131
5	Corrosion sous contrainte en milieu chloruré	133
5.1	Abrasion-corrosion	134
5.2	AFM <i>in situ</i> et corrosion en traction	135
5.2.1	Au potentiel de corrosion libre	135
5.2.2	Dans le domaine passif	137
5.2.3	Au potentiel de piqûre	139
5.3	Conclusions	144
	Conclusion	145
A	Nanostructurations de surface d'un acier inoxydable	151
A.1	Mise en oeuvre expérimentale	152
A.2	Caractérisation des nanocavités	153
A.2.1	Premières observations	153
A.2.2	Caractéristiques physico-chimiques	154
A.3	Mécanismes de formation des nanopores	163
A.3.1	Variation de la tension à courant constant	163
A.3.2	Variation de la température du système de régulation thermique	164
A.3.3	Variation de l'agitation	164
A.3.4	Variation de la puissance fournie	166
A.3.5	Variation de la durée d'exposition	168
A.4	Conclusions et applications potentielles	170
B	Un exemple d'application : interaction avec les cellules osseuses	171
B.1	L'ostéointégration	172
B.1.1	L'os	172
B.1.2	Les implants	173
B.2	Dernières avancées en matière d'implants osseux	175
B.2.1	Implants de TiAl6V4	175
B.2.2	Biomimétisme : revêtement d'apatite	175
B.2.3	Rugosité de surface	177
B.3	Influence de la nanostructure de surface sur l'adhésion, la prolifération et la différenciation de cellules ostéoblastiques	178
B.3.1	Protocoles expérimentaux	180
B.3.2	Résultats et discussion	180
B.4	Conclusion et perspectives	185
	Bibliographie	187

Introduction

La corrosion des métaux a probablement été considérée comme nuisible à partir du moment où ses effets ont touché les grands navires du XVIII^e siècle. À l'époque, de nombreuses parties de la coque des bateaux étaient recouvertes de cuivre, dont la toxicité limitait le développement d'organismes marins. Cependant, ces plaques de cuivre se détérioraient à grande vitesse dans l'eau de mer et en atmosphère marine. En 1824, l'équipe constituée des anglais H. Davy et M. Faraday décide d'appliquer des plaques de zinc sur les pièces en cuivre des bateaux. Ce fut la première application de la protection cathodique. Dès 1836, Faraday énonce les principes de base de l'électrolyse et relie entre autres la quantité d'électricité traversant l'électrolyte à la quantité de matière décomposée [1, 2]. Depuis, avec le développement industriel et l'utilisation croissante du fer et des aciers, l'oxydation de ces matériaux a nécessité la mise au point de nouveaux alliages toujours plus performants et résistants à la corrosion : les aciers inoxydables en font partie. Au cours des 40 dernières années, de nombreux scientifiques se sont mobilisés [3–6] pour étudier, comprendre et limiter ces phénomènes de corrosion, dont les enjeux sont énormes. La corrosion concerne en effet toutes les branches des activités industrielles : les principales touchées sont l'industrie navale, l'industrie aérospatiale, le secteur nucléaire, le transport, le bâtiment et l'industrie pétrochimique.

La gestion des problèmes de sécurité générés par la corrosion est donc primordiale : par exemple, les matériaux constituant les échangeurs thermiques des réacteurs nucléaires à eau pressurisée utilisés en France, essentiellement des aciers inoxydables, sont prévus pour durer 40 ans. Qu'advierait-il si les centrales étaient amenées à fonctionner plus longtemps ? Les conteneurs de déchets radioactifs sont métalliques et stockés dans des puits en béton. Quelles seraient les conséquences sur l'environnement en cas de fissures de ces conteneurs ?

Par ailleurs, les enjeux économiques sont considérables : rien que pour les États Unis d'Amérique, les coûts directs et indirects de la corrosion sont estimés à 276 milliards de dollars pour l'année 2004 (source : NACE). Ces coûts comprennent autant ceux occasionnés par la dégradation directe des matériaux que ceux investis dans la lutte anti-corrosion (traitements et recherche). Le coût engendré par la seule corrosion des aciers dans le monde représente 2 % du PNB annuel mondial, et correspond à la perte de 5 tonnes d'acier par seconde dans le monde.

Une grande partie des sommes d'argent investies dans la lutte anti-corrosion est utilisée pour le développement de nouveaux alliages toujours plus résistants à la corrosion, plus particulièrement à la piqûration et à la corrosion sous contrainte (CSC). Ces deux formes de corrosion sont en effet plus dangereuses car sournoises et mal contrôlables. Elles sont surtout mal comprises, du fait

de leur complexité. Beaucoup de choses sont connues, grâce aux techniques électrochimiques *in situ* et aux observations microscopiques (MEB, MET) *ex situ*. Entre autres, le rôle des différents éléments composant les aciers inoxydables (Cr, Mo essentiellement [3, 7–9]), ainsi que celui des ions chlorures, favorisant le déclenchement de la corrosion [10–12], sont assez clairement définis (grâce à l’XPS notamment [6]). Cependant, tant que les phénomènes régissant l’initiation de la corrosion localisée seront mal cernés, l’élaboration de nouveaux matériaux résistants à ce type de corrosion sera basée sur une démarche semi-empirique, donc longue et coûteuse. La clarification de ce problème s’est jusqu’à présent heurtée principalement à deux obstacles.

D’une part, malgré la multitude de modèles proposés pour expliquer les phénomènes de corrosion localisée, très peu d’équipes se sont consacrées à l’étude de la nucléation de piqûres ou de l’initiation de la corrosion sous contrainte. En effet, la littérature foisonne d’expérimentations et de modèles expliquant les phases de propagation [13–17], mais très peu abordent les premières étapes des phénomènes [18, 19], conduisant à une dégradation microscopique voire macroscopique du matériau. L’explication est simple : les techniques permettant d’accéder à ces stades de nucléation, donc relatives à de très petits objets, sont encore récentes. Ces techniques sont les microscopies à sondes locales, dont font partie la microscopie à effet tunnel (STM) et la microscopie à force atomique (AFM) [20]. Elles permettent déjà de progresser vers la connaissance des interactions électrochimiques aux échelles nanométriques, voire atomiques et s’imposent comme l’outil indispensable à l’étude de phénomènes d’interfaces, comme la corrosion [21–24].

D’autre part, il est maintenant évident que certaines impuretés, inclusions ou certains précipités inclus dans les aciers inoxydables (inclusions de MnS, précipités de carbures de chrome par exemple [25–27]) favorisent le déclenchement local de piqûres de corrosion, ou l’amorçage de fissures de corrosion par fragilisation locale du film protecteur de la surface (film passif). Une solution aux problèmes de corrosion serait alors de supprimer ces impuretés des aciers inoxydables. Cependant, l’absence microscopique des tels défauts chimiques sur la surface n’empêche pas l’apparition de piqûres en milieu corrosif.

La compréhension des phénomènes entrant en jeu dans la localisation de la corrosion sur de telles surfaces devient cruciale. Dans le but de combler certaines lacunes dans ce domaine, nous nous proposons d’étudier *in situ* par AFM en solution agressive les premiers stades d’initiation de piqûres sur des surfaces dépourvues de tels défauts chimiques. L’objectif ultime est donc de relier les sites de piqûration à des défauts nanométriques, principalement d’ordre topographique. À cette fin, nous avons développé au laboratoire une technique expérimentale originale permettant de suivre *in situ* les évolutions de la surface d’un acier modèle (le 304L) en solution corrosive.

Ce manuscrit s’articule autour de cinq chapitres. Le premier sert d’introduction aux concepts fondamentaux de la corrosion des aciers inoxydables, en particulier de la corrosion par piqûres et de la corrosion sous contrainte (CSC). Nous rappelons les mécanismes de formation et de propagation des piqûres en fonction des hétérogénéités chimiques de la surface, et de la nature des éléments composant l’acier. Les phénomènes de corrosion sous contrainte sont présentés en l’état actuel de leur compréhension et différents modèles de propagation des fissures qu’ils induisent sont décrits. Enfin, l’apport récent des techniques à sondes locales est mis en exergue.

Le second chapitre introduit les techniques principales mises en oeuvre dans cette étude, plus particulièrement l'AFM et l'EBS ("Electron BackScattered Diffraction"). Le montage spécifique, conceptualisé et développé au laboratoire, y est décrit avec une attention particulière. Celui-ci combine un AFM, une cellule électrochimique et une platine de déformation. Il rassemble ainsi toutes les qualités requises pour étudier *in situ* les évolutions nanométriques de surface, avec la possibilité d'appliquer et de contrôler un potentiel, une contrainte extérieure ou les deux à la fois à un échantillon correctement préparé.

La validation complète de ce montage original a nécessité de procéder par étapes, correspondant à l'assemblage progressif des trois éléments principaux qui le composent. Le troisième volet est donc consacré à l'étude *in situ* de la corrosion seule en l'absence de contrainte, plus précisément des premières étapes de la formation de piqûres sur la surface.

Le chapitre quatre rassemble les résultats expérimentaux concernant le suivi *in situ* de la déformation locale de la surface au cours d'essais de traction. L'AFM, qui permet la détection de très petits objets, combiné à l'EBS, donne une description quasiment totale du matériau déformé.

Le cinquième chapitre constitue le dernier volet de notre étude *in situ* par AFM de la corrosion localisée. Il s'attache à caractériser les mécanismes d'initiation de la CSC dans diverses conditions : contraintes résiduelles, contraintes extérieures, conditions électrochimiques...

Chapitre 1

État de l'art

La référence mondiale en matière de corrosion, NACE International, définit la corrosion comme la détérioration d'un matériau, généralement métallique, qui résulte d'une réaction avec son environnement. C'est à dire soit un environnement gazeux (oxygène de l'air par exemple), soit un environnement liquide (eau de mer, eau à haute température et haute pression dans le cas des circuits de refroidissement des réacteurs à eau pressurisée), soit un environnement de contraintes dans de tels milieux, soit même en milieu biologique (bactéries se déposant dans les tuyères industrielles - chimique ou pétrochimique - ou d'extraction pétrolière). Les aciers dits inoxydables, paradoxalement, sont sensibles au milieu extérieur et se corrodent (s'oxydent), s'abîment sur le long terme, certes moins vite que des matériaux de construction conventionnels comme la fonte ou les aciers classiques, mais ces dégradations peuvent devenir nuisibles voire dangereuses dans certains cas. On peut même qualifier ces aciers inoxydables d'aciers super-oxydables, c'est-à-dire qu'ils s'oxydent très vite pour former, à la manière de l'aluminium, une couche protectrice isolante sur leur surface afin de ralentir les échanges électroniques ou ioniques entre le milieu extérieur et le métal lui-même.

Ainsi ces aciers inoxydables s'oxydent vite pour ralentir ensuite leur propre dégradation et garantir une bonne tenue dans le temps. Une telle couche protectrice est appelée film passif, car l'alliage n'est plus réactif vis à vis du milieu extérieur. Cependant, ce film passif n'assure pas une totale immunité par rapport à l'agression extérieure. Seules certaines conditions difficilement réunies en conditions réelles d'application accordent une totale indifférence de tels alliages à leur environnement (potentiels cathodiques, gamme de pH restreinte, température...).

Nous nous cantonnerons dans cette étude aux phénomènes de corrosion à l'interface liquide-solide, plus aisée dans les conditions du laboratoire, le liquide étant une solution aqueuse corrosive. Cette solution, classique, comprend des ions chlorures qui, nous le verrons, favorisent la corrosion des aciers inoxydables (corrosion des coques de bateaux en milieu marin, dégradation rapide des constructions métalliques en bord de mer...).

Les phénomènes de corrosion sont avant tout des phénomènes d'interfaces, de surfaces : on parlera d'interface métal/oxydes, d'interface métal/solution ou d'interface film d'oxydes/solution dans notre cas.

1.1 Formation et structure des films passifs

L'intérêt pour la passivité a commencé il y a environ 150 ans avec les études de Faraday [1] et Schönbein [2]. L'absence de corrosion métallique dans le cas de fer immergé dans certaines solutions était attribuée soit à la présence d'un film d'oxydes, soit à des modifications électrochimiques dans le métal. Cet argument a persisté sous de nombreuses formes jusqu'à nos jours, bien que la majorité des expériences scientifiques suggère une protection par un film d'oxyde tridimensionnel. Cette section se cantonnera aux travaux réalisés dans ce domaine au cours des 15-20 dernières années, expliquant la formation des films d'oxydes et détaillant les films passifs sur les aciers austénitiques.

1.1.1 Films d'oxydes

Le mécanisme par lequel un fin film d'oxyde (quelques nm) se forme sur une surface métallique doit expliquer la transition d'une couche d'oxygène adsorbée à deux dimensions à un film d'oxyde tridimensionnel. *A priori*, ce procédé paraît impossible à température ambiante car la croissance d'un oxyde demande que les ions passent une barrière d'énergie d'environ 1 eV pour rentrer ou sortir de l'oxyde. L'énergie thermique disponible à température ambiante est insuffisante pour passer cette barrière. Heureusement, dans leurs travaux, Cabrera et Mott [28] ont montré comment les électrons tunnel et un mécanisme électrochimique peuvent expliquer ces phénomènes. Leur modèle repose sur la capacité d'un électron tunnel à passer une barrière d'énergie sans activation thermique. Le passage 2D à 3D se fait par croissance d'îlots d'oxyde à la surface du métal [29]. Une fois le film d'oxyde formé, les électrons qui tunnelent à travers la couche d'oxyde sont capturés par l'oxygène adsorbé en surface. La séparation de charge crée un champ électrique à travers la couche d'oxyde entre la surface d'oxyde et le métal. Pour que le film d'oxyde s'épaississe, il faut un mouvement ionique à travers la surface. À haute température, ce mouvement est possible par agitation thermique, mais à température ambiante ce n'est plus le cas, et l'effet tunnel ne se produit pas sur de grandes distances. Par contre, le champ électrique établi entre la surface et le métal permet d'abaisser l'énergie d'activation, autorisant alors l'épaississement du film. Le processus est auto-limitant : en effet, à température ambiante, le champ électrique diminue avec l'épaisseur du film d'oxyde. L'entrée des ions dans le film d'oxyde croissant se produit à l'interface métal/oxyde pour les cations et à l'interface oxyde/gaz (ou solution) pour les anions. Davies *et al.* [30] a montré que l'une des espèces ou les deux peuvent être mobiles dans un oxyde en phase d'anodisation. Dans le cas d'un mouvement de cations, les caractéristiques d'orientation cristalline, les défauts et les impuretés sont importants sur la cinétique de formation de la couche d'oxyde. Par contre, dans le cas d'un mouvement d'anions, les facteurs principaux sont la pression extérieure et le taux d'humidité (dans le cas d'une formation contrôlée sous vide).

Les techniques utilisables pour étudier la croissance de ces films d'oxyde ou la structure de films d'oxyde préexistant sont de deux types. Celles reposant sur l'analyse chimique en profondeur par décapage progressif par bombardement ionique et analyse simultanée par XPS (spectroscopie de photo-électrons X), Auger ou spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS). Les autres,

physiques, reposent sur l'analyse cristallographique : le LEED (diffraction aux électrons de basse énergie) ou le RHEED (diffraction d'électrons de haute énergie par réflexion) fournissent des informations sur les premiers stades de formation du film d'oxyde. Ensuite, il faut faire appel au MET (microscope électronique en transmission) pour des analyses en coupe. Concernant les analyses topographiques en surface, le STM et l'AFM (microscope à effet tunnel et microscope à force atomique respectivement) permettent d'accéder *in situ* à la structure superficielle à l'échelle nanométrique ou atomique.

Les films d'oxyde croissant sur des surfaces de Fe pur, Cr pur ou Ni pur ont été largement étudiés par ces techniques. Les observations par diffraction électronique et XPS de l'oxyde formé à basse température sur le fer ont démontré que l'oxyde est un Fe_3O_4 en épitaxie avec le métal [31–33]. Le fer peut avoir une valence de 2 ou 3 dans les oxydes. En revanche, le nickel a une valence unique et égale à 2 dans son oxyde. Le chrome, quant à lui, forme à basse température (inférieure à 300 °C) son oxyde Cr_2O_3 principalement par diffusion d'oxygène [34].

Ces films d'oxyde une fois formés constituent une barrière de protection du métal vis à vis du milieu extérieur, même lorsqu'il est exposé à des potentiels élevés (passivité anodique).

1.1.2 Films passifs

Bien qu'il soit communément accepté que la passivité anodique des métaux comme le fer ou le nickel est associée à la formation d'un film tridimensionnel d'oxydes recouvrant toute la surface et que la chute de la passivité est due à la disparition de ce film protecteur localement ou sur toute la surface, il existe encore de grandes controverses en ce qui concerne la nature, la composition et la structure de ces films passifs. En ce qui concerne la stabilité des films passifs, nous pouvons pour simplifier nous référer aux diagrammes de Pourbaix [3] qui donnent les domaines de stabilité des diverses espèces d'un métal en solution en fonction du pH et du potentiel appliqué au métal. Ainsi on peut voir sur ces diagrammes (figure 1.1) que pour les pH acides (inférieurs à 4-5), quel que soit le potentiel appliqué, le métal ne sera pas protégé par une couche d'oxyde et donc se dissoudra continuellement. Par contre, lorsqu'on augmente le potentiel à pH suffisamment élevé (entre 5 et 8), on passe par le domaine de stabilité des oxydes, on forme donc un film passif. En traçant une courbe intensité-potentiel (figure 1.2), on s'aperçoit que le courant est négatif à bas potentiels (courant cathodique) puis s'annule pour une valeur de potentiel (potentiel de corrosion libre ou E_{corr}) puis la courbe forme un pic anodique (courant positif) qui correspond à la dissolution active du métal, puis à un potentiel donné (potentiel de passivation ou potentiel de Flade), le courant se stabilise à une faible valeur positive et devient indépendant du potentiel, la couche passive s'est formée et c'est elle qui régule le courant. Enfin, pour des potentiels plus élevés, il y a rupture du film passif et le courant augmente rapidement. On estime que le film passif n'est pas statique au cours du temps : en effet, on considère qu'il se dissout progressivement à l'interface oxyde/solution en même temps qu'il se reforme à l'interface métal/oxyde. Ainsi le domaine passif est atteint au moment où les cinétiques de dissolution sont inférieures ou égales à celles de fabrication du film d'oxyde.

Il a été montré que la présence d'ions Cl^- dans la solution joue un grand rôle dans la rupture de la passivité [35–37], spécialement si le film passif a été construit dans une solution contenant

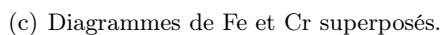


FIG. 1.1: Diagrammes de Pourbaix de Fe et Cr. 1 : domaine de corrosion, 2 : domaine d'immunité et 3 : domaine de passivité [3].

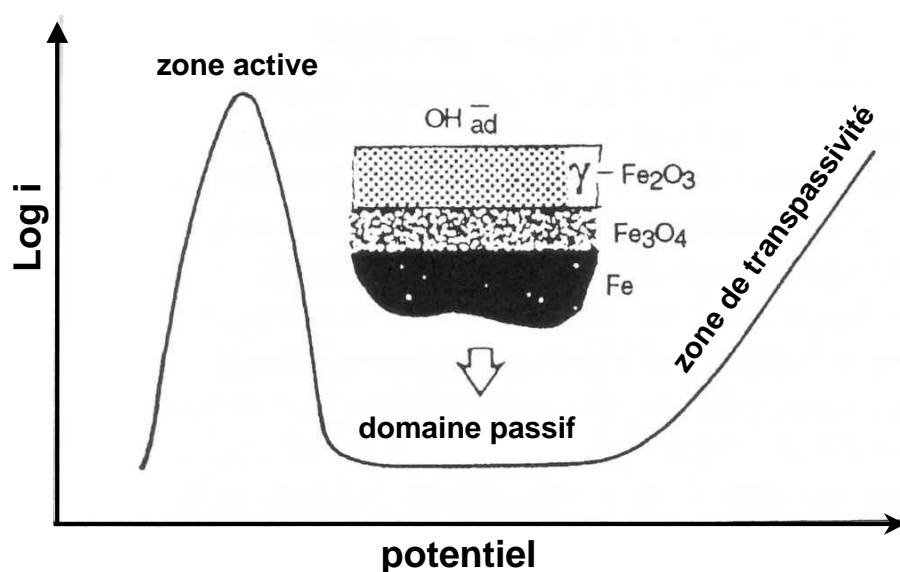


FIG. 1.2: Courbe de polarisation anodique pour du fer présentant de la passivité.

des ions chlorure [11,12]. En effet, les scientifiques pensent que les ions chlorure s'adsorbent en surface puis diffusent à travers le film passif et s'accumulent à l'interface métal/oxyde. D'une part, les ions Cl^- remplacent les O^{2-} dans le réseau (amorphe ou cristallin) de l'oxyde et le fragilisent [10], et d'autre part leur accumulation à l'interface métal/oxyde peut se combiner, dans le cas du fer par exemple, à la formation de complexes type FeCl_3 à l'interface, ce qui fragilise l'adhésion de l'oxyde sur le métal. Ces deux phénomènes sont responsables de la rupture du film passif (rupture chimique et électrochimique), favorisant ainsi la formation de piquûres par exemple. Nous reviendrons plus loin sur comment inhiber les effets des ions chlorure afin d'avoir un matériau plus résistant à la corrosion, c'est-à-dire possédant un film passif qui laisse peu passer ces ions chlorures.

Dans le cas du fer, il a été largement montré par XPS et STM que le film passif formé en solution aqueuse, de faible épaisseur (1-2 nm), est composé d'une bicouche de Fe_3O_4 recouvert de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [38-40]. Pour les aciers inoxydables, par contre, le film passif est bien plus complexe, puisque les éléments de l'alliage pouvant se passiver sont plus nombreux. Des études menées en 1972 [41] ont montré l'importance de la teneur en Cr sur la cristallinité du film passif des aciers modèles Fe-Cr. McBee montre qu'au delà d'une teneur de 16-22 % en Cr, le film passif à la surface du matériau est amorphe alors qu'en dessous de cette valeur, il est cristallin et plus ou moins bien orienté et en épitaxie avec le substrat.

1.1.3 Passivité des aciers austénitiques

La composition classique d'un acier austénitique (inoxydable ici) est : Fe18Cr10Ni. C'est l'acier le plus courant dans la vie de tous les jours (les couverts en aciers inoxydables portent pour la plupart la mention "18-10", correspondant à la teneur relative en chrome et nickel). À cette composition de base, de nombreux éléments peuvent être adjoints pour améliorer les

propriétés de l'acier, tant pour la résistance mécanique que pour la résistance à la corrosion. Dans notre cas, le 304L étudié contient en plus du Mn, du Mo et du N en faibles quantités. Les aciers austénitiques (structure cubique à faces centrées - cfc) apparaissent comme meilleurs que leur homologues ferritiques (cubique centré - cc) en ce qui concerne la résistance à la corrosion. Ceci est dû au fait que les 3 éléments les plus couramment utilisés pour la stabilisation de la phase austénite, Ni, N et Mn, contribuent tous à la passivité. Mo peut aussi, en tant qu'élément d'alliage, être ajouté à la composition des aciers austénitiques pour améliorer la stabilité du film passif, spécialement en présence d'ions chlorures [42]. Le film passif qui se forme sur les aciers austénitiques est souvent considéré comme un duplex consistant en une barrière interne d'oxydes et une couche externe d'hydroxydes ou de sels.

A priori, si on compare les courbes de polarisation des divers éléments de l'alliage à celle de l'alliage (figure 1.3), on peut penser que la passivité de l'acier est due principalement au molybdène et au chrome, et que le Mo va contribuer à la passivité sur un petit domaine avant de passer en transpassivité [6]. Ces déductions sont partiellement correctes. En effet, des études récentes par XPS et bombardement ionique montrent que la croissance du film passif est très complexe. On observe par exemple que pendant l'étape de dissolution anodique (avant le potentiel de Flade), la surface métallique est enrichie en Ni et Mo. D'autre part, le film d'oxyde ne contient pas de traces de nickel, sous quelque forme que ce soit. Ce dernier fait semble contradictoire puisque le nickel est connu pour contribuer à la résistance à la corrosion [43]. De plus, sur des films formés au delà du potentiel de transpassivité du molybdène, on trouve une contribution à la passivité due à Mo^{4+} , principal cation du film passif formé sur Mo pur [44]. On en déduit que Mo contribue directement au film passif formé sur les aciers austénitiques. La figure 1.4 est un profil en profondeur réalisé par bombardement ionique du film passif formé sur un acier austénitique à +500 mV (ECS). On observe bien 2 couches : une couche interne d'oxydes (couche barrière) qui constitue la majorité du film, et une couche externe hydratée (couche dépôt), qui elle est plus riche en Mo^{6+} qu'en Mo^{4+} . Le rôle du Mo sera discuté un peu plus loin. Une autre observation qui peut être faite à partir de ce profil est que le cation Cr^{3+} se trouve en plus grande quantité dans la couche interne comme dans la couche externe que le Fe, bien que le Fe soit l'élément majoritaire de l'alliage. Clairement, le chrome est l'espèce passivante principale de l'acier inoxydable.

De nombreuses études sur les propriétés du film passif des aciers austénitiques ont montré que la couche interne du film passif (couche d'oxydes) est composée elle-même d'une bicouche : oxydes de Cr à l'interface métal/oxyde, recouverte d'une couche d'oxydes de Fe [45,46]. Ferreira *et al.* [45] ont étudié cette particularité par mesures spectroscopiques induites par STM (spectres i/V) et en concluent à une structure semi-conductrice de type hétérojonction p-n. Cette hétérojonction est due au caractère semi-conducteur de type p de l'oxyde de chrome et de type n de l'oxyde de fer. Ce modèle est confirmé par les mesures XPS et les modèles développés par Bojinov *et al.* [7].

D'autre part, le Cr joue un rôle critique dans les premiers stades de formation du film passif. Selon Sakashita et Sato [47], le film passif formé sur les aciers inoxydables a un comportement bipolaire. Ce modèle a été utilisé par Brooks, Clayton et Lu en 1986 [10,44] pour expliquer la présence et le rôle d'espèces Cr(VI) dans le film d'oxyde, à l'extrême surface, ainsi que celle de Mo(VI) comme nous le verrons plus loin. Lors des premières étapes de formation du film

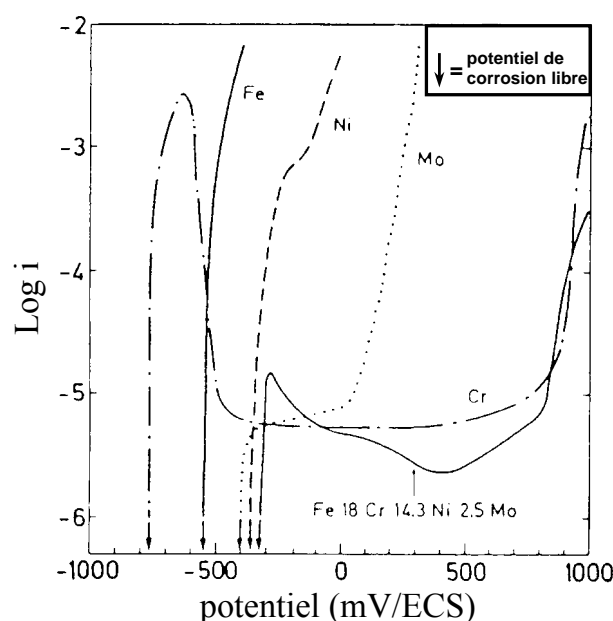


FIG. 1.3: Courbes de polarisation anodique des métaux purs Fe, Cr, Mo et Ni et d'un acier inoxydable austénitique, Fe16,7Cr15,0Ni4,28Mo en pourcentage massique, exposés à 0,1 M HCl + 0,4 M NaCl à 25°C. Vitesse de balayage : 3 mV/s [6].

passif, le film anodique est amorphe et riche en $Cr(OH)_3$, puisque l'hydroxyde de chrome forme une structure polymère hydratée consistant en des liaisons croisées avec l'eau et les liaisons hydrogène [48]. L'oxyde de chrome Cr_2O_3 se forme alors certainement directement à partir de ces hydroxydes en réagissant avec l'eau. Ensuite, la présence d'ions CrO_4^{2-} a été observée dans la couche superficielle d'hydroxydes à l'interface avec les oxydes de chrome. Leur présence (inattendue puisque leur domaine de stabilité correspond à des pH bien plus élevés) est due à la concentration locale dans cette couche de gel de $Cr(OH)_3$ en OH^- , plus forte qu'en solution. Ces espèces Cr(VI) forment des sels insolubles dans la couche d'hydroxydes. Ces anions CrO_4^{2-} sont connus pour leur effet inhibiteur de la corrosion. Selon Rozenfeld, les anions du type MeO_4^{2-} qui inhibent la corrosion peuvent se comporter comme des accepteurs d'électrons et jouent un rôle dans la diffusion des espèces anioniques. Cet effet inhibiteur des espèces MeO_4^{2-} a été confirmé expérimentalement par Ilievbare et Burstein par étude des courbes de polarisation d'un acier en fonction de la présence en solution de diverses espèces de ce type, qui s'adsorbent à la surface de l'acier [9]. D'après le modèle de Sakashita [47], la passivité est renforcée quand le métal est bipolarisé par une couche interne anio-sélective (composée d'espèces MeO_4^{2-}) et une couche externe catio-sélective (composée d'hydroxydes). Le potentiel anodique induit une déprotonation de la couche interne à l'interface du film duplex, qui provoque une perte de protons en faveur de la solution via la couche externe catio-sélective. Comme la migration de cations depuis la couche interne est empêchée par la couche anio-sélective, une charge ionique positive va se créer localement et les ions O^{2-} issus de la déprotonation des OH^- vont avoir tendance à migrer à l'intérieur de la couche interne anio-sélective vers la surface métallique et former un oxyde anhydre. La figure 1.5 schématise ce modèle bipolaire expliquant le mécanisme de formation de

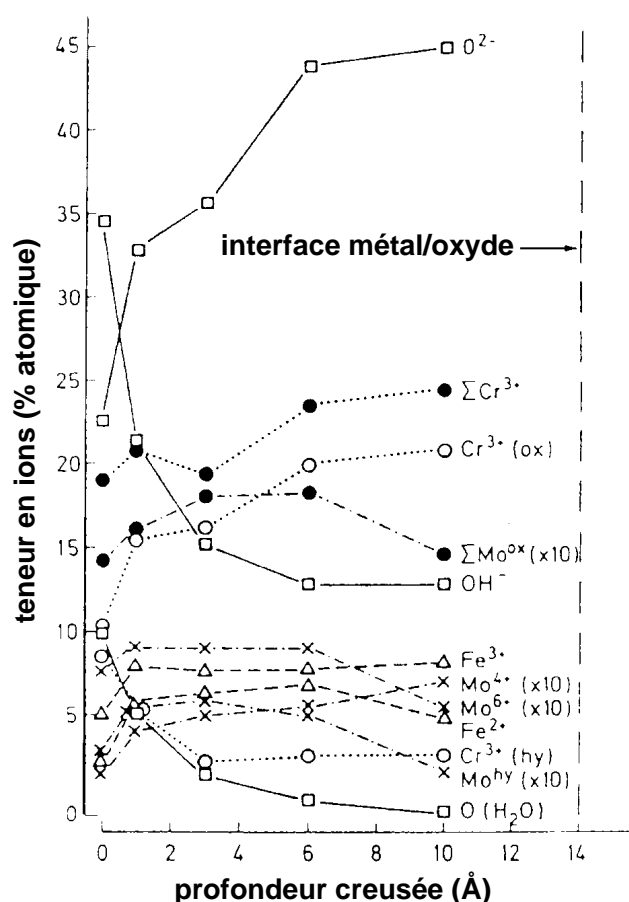


FIG. 1.4: Teneur en ions en fonction de la profondeur creusée pour l'acier austénitique Fe18Cr14,3Ni2,5Mo polarisé à 500 mV (ECS) [6].

la couche passive.

Selon un tel modèle, une fois cette structure duplex formée, la couche externe exposée à la solution étant catio-sélective, il ne devrait pas avoir de diffusion de OH^- ou Cl^- vers la couche d'oxydes enrichie en Cr, et donc prévenir l'attaque du métal sous-jacent. C'est effectivement ce qu'il se passe lorsque le film est formé en milieu dépourvu d'ions chlorures puis exposé à une solution agressive [49]. De nombreuses études ont cependant montré que les films passifs formés dans des solutions aqueuses contenant des ions chlorures contiennent ces Cl^- [50–52]. Ce phénomène peut être alors aussi expliqué par ce modèle bipolaire : les ions Cl^- remplacent les OH^- et migrent ensuite facilement vers l'interface métallique ou s'incorporent à la structure anhydre d'oxydes. Une fois le film d'oxydes formé, les anions et les cations diffusent à cause du champ électrique imposé (polarisation anodique) par lacunes interposées. À l'interface métal/oxyde s'accumulent les cations interstitiels pendant qu'à l'interface oxyde/solution, les lacunes cationiques s'accumulent. Ces différentiels provoquent la migration d'anions de la surface vers l'interface métal/oxyde et des cations métalliques vers la solution. Ce modèle simple de diffusion explique entre autres la diffusion d'ions chlorures vers le métal dans les phénomènes de corrosion localisée.

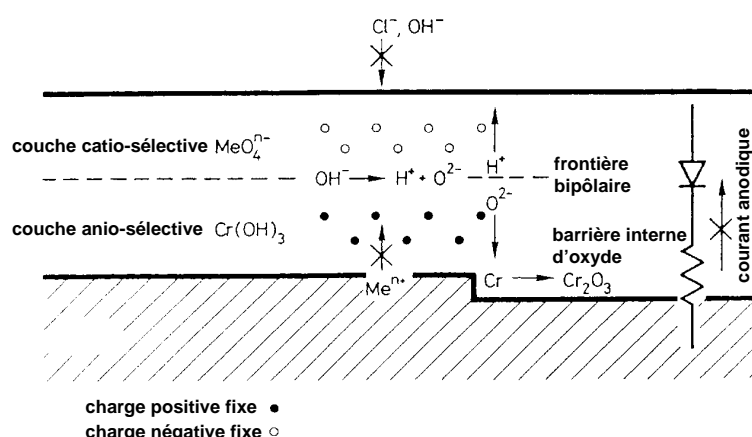


FIG. 1.5: Illustration schématique du modèle bipolaire du film passif [44].

1.1.3.1 Rôle du molybdène

Une étude de 1978 [53] suggère que les ions molybdates (Mo IV) sont formés par oxydation de produits d'oxydation du molybdène. En effet, la présence de Mo dans un alliage type austénite diminue la quantité d'ions chlorures ayant pénétré dans le film passif. Il a été proposé que le Mo forme des complexes insolubles avec les chlorures. La formation de tels complexes pendant le processus de passivation diminue localement la teneur en Cl^- dans le film passif et par là le rend plus résistant à la corrosion. Cette propriété des ions molybdates à se déposer sur des zones actives expliquerait aussi son rôle dans la repassivation de piqûres de corrosion par exemple. Dans le modèle de film passif bipolaire exposé précédemment les ions molybdates agissent sur la couche externe comme un filtre catio-sélectif, ce qui inhibe la diffusion d'anions comme les chlorures à travers le film passif. La couche d'oxyde (couche interne) ralentit la diffusion des cations autres que les protons. Donc le rôle du Mo est quadruple : il diminue la quantité de chlorures dans le film passif lors de sa formation et lors de la repassivation (ce qui rend le film plus résistant à la rupture), il diminue la vitesse de dissolution de l'alliage lors de l'initiation des piqûres, il forme un sel insoluble qui, se déposant au fond des piqûres, leur permet de se repassiver, et enfin forme pendant la repassivation un film de molybdate qui empêche la déprotonation et génère un film plus résistant [9, 54, 55].

1.1.3.2 Influence de l'azote

L'azote, outre son rôle de stabilisant de la phase austénitique, est un élément qui ségrège à l'interface métal/oxyde [56] grâce à une forte interaction Mo-Ni-N sous forme de liaisons inter-métalliques [57]. N et Mo ont le même rôle dans l'inhibition de la corrosion : ils augmentent le domaine passif, et diminuent le courant de passivation. De plus, N n'a pas d'incidence sur la dissolution du chrome ni celle du nickel, alors que la présence de nitrures active la dissolution du fer, ce qui explique les fortes concentrations en Cr dans le film passif. D'autre part, les nitrures forment avec le Cr(II) un précurseur de Cr_2O_3 . Enfin, la présence de nitrures permet de fixer les protons sous forme de NH_4^+ lors de la corrosion et ainsi ralentir les phénomènes de dégradation

du matériau. Ces performances de l'azote sont valables pour des quantités en surface inférieures à une monocouche.

1.1.4 L'apport des techniques à sondes locales

Les microscopies à sondes locales, notamment le microscope à effet tunnel (STM) et le microscope à force atomique (AFM), développés dans les années 80, ont contribué à améliorer nos connaissances de la structure fine, voire cristallographique, de l'extrême surface des métaux. Au cours des 10 dernières années, de nombreuses équipes ont étudié les films passifs, notamment ceux du fer, chrome, cuivre, nickel et d'alliages Fe-Cr, Fe-Cr-Ni et d'aciers inoxydables à l'aide de ces nouveaux microscopes. Les sections qui suivent résument les dernières investigations menées sur les films passifs recouvrant les éléments de base des aciers inoxydables, ainsi que certains alliages modèles.

1.1.4.1 Films passifs sur le Fer et le Chrome

Fe Les études de Ryan *et al.* par STM ont montré, grâce à une bonne résolution atomique, que la surface du film d'oxydes du fer correspond à la structure attendue de $\gamma - Fe_2O_3$ [38]. En observant l'arrangement et l'espacement des ions oxygène dans les plans 111 de l'oxygène, ils ont montré la cohérence de la structure observée avec les expériences en XPS, LEED et RHEED. D'autre part, ils ont imagé *in situ* en fonction du potentiel la surface du film passif du fer monocristallin et orienté, et en on déduit que le film d'oxyde croît en épitaxie avec le substrat métallique. Cependant, la sensibilité du STM n'a pas pu prouver l'existence d'hydroxydes en extrême surface pour des échantillons immergés en solution aqueuse.

Cr Maurice *et al.* ont étudié la croissance, l'épaisseur, la composition et la structure de films d'oxyde de chrome formé par exposition de surfaces monocristallines à de l'oxygène gazeux à différentes températures (300 et 625 K) [58]. Cette étude a été réalisée par XPS, LEED et STM. Elle a montré que le film d'oxydes formé à 300 K est granuleux, non cristallin, croît à stoechiométrie constante, proche de Cr_2O_3 et atteint une épaisseur limite de 0,9 nm. Ce film est hydraté à 10-20 % par de l'eau. Le film croît par nucléation de petits îlots, qui grandissent essentiellement latéralement puis coalescent jusqu'à recouvrir entièrement la surface, avant de s'épaissir [58].

À 625 K, le film d'oxyde n'est pas encore tout à fait cristallin à grande distance et a une composition différente de Cr_2O_3 car il possède 13 % de lacunes de Cr^{3+} . L'oxyde cristallise en épitaxie avec le substrat selon les orientations suivantes : $\alpha - Cr_2O_3(0001) \parallel Cr(110)$ et $\alpha - Cr_2O_3[21\bar{3}0] \parallel Cr[001]$, confirmée par cliché LEED.

1.1.4.2 Films passifs sur des alliages Fe-Cr

Une étude intéressante de Ryan *et al.* sur des alliages Fe-Cr à diverses teneurs en Cr (entre 13,8 % et 16,5 %) par STM à résolution atomique indique que le film passif sur de tels alliages est cristallin sur de grandes distances pour de faibles taux de Cr, et devient plus ou moins

désordonné pour des taux de Cr plus élevés [59]. Cette étude confirme la transition cristalline-amorphe annoncée en premier par McBee en 1972 [41]. Cependant, l'acuité du STM permet d'obtenir une information plus précise sur le taux seuil de Cr amenant cette transition : les images STM montrent en effet un désordre croissant en passant de 13,8 % (cristallin) à 16,5 % (désordonné à "grande" distance : 2 nm). À 14,7 %, le réseau cristallin est toujours ordonné à grande distance. La transition se situe donc pour des teneurs en Cr comprises entre 14,7 et 16,5 %. La littérature mentionne qu'à plus haut taux de Cr, le film passif est amorphe à court terme et qu'un vieillissement peut le rendre cristallin. Maurice *et al.* ont caractérisé par XPS et STM *ex situ* l'épaisseur, la composition chimique et la structure de films passifs formés dans H_2SO_4 à 0,5 M sur un monocristal (110) de Fe-22Cr [60]. Ils vieillissent les échantillons sous polarisation à +500 mV/ENH, ce qui provoque une déshydratation de la couche externe d'hydroxyde de Cr. Il en résulte un épaissement de la couche interne mixte d'oxydes de Cr et Fe, enrichie en Cr_2O_3 . Cela cause aussi la coalescence des nuclei d'oxyde dans le film passif et la cristallisation de la couche interne de Cr_2O_3 en épitaxie avec le substrat, selon les relations : $\alpha - Cr_2O_3(0001) \parallel Fe-22Cr(110)$ selon trois orientations d'azimuth. Une polarisation à +700 V/ENH active la dissolution des atomes du substrat sur les terrasses alors qu'à 300 ou 500 mV/ENH, seule la dissolution des atomes en bord de marche est activée.

1.1.4.3 Films passifs sur les aciers inoxydables

Les microscopies à sondes locales ont apporté des renseignements cruciaux sur la nature cristalline, pseudo-cristalline ou amorphe des films passifs qui recouvrent les aciers inoxydables mis en solution. L'étude d'alliages modèles de type Fe-Cr-Ni a apporté certains éléments de réponse sur la structure externe du film passif recouvrant les aciers inoxydables. Maurice *et al.* ont notamment montré la cristallinité du film passif à condition qu'il soit vieilli en solution, et que le film passif, à son extrême surface, présente un réseau presque hexagonal pour une face (100) du substrat (cfc) [21]. Un exemple d'image STM à résolution atomique sur un tel film passif est présenté dans la figure 1.6 [21, 61]. Le réseau hexagonal rappelle la structure de $\alpha - Cr_2O_3$ et les observations STM montrent que les zones cristallines sont en épitaxie avec le substrat. D'autre part, ils ont montré que la "cristallisation" de la surface (qui se fait par croissance d'îlots d'oxydes) se produit plus facilement et plus rapidement dans le cas de l'alliage Fe-18Cr-13Ni que dans celui du Fe-22Cr. Ceci est probablement dû à la présence de nickel ségrégué dans le métal à l'interface métal/oxyde, qui ralentirait la disponibilité du Cr métallique et donc la formation de Cr_2O_3 , favorisant ainsi une meilleure cristallisation lors des premiers stades de développement du film passif.

Nanjo *et al.* [62] ont montré en obtenant la résolution atomique sur des film passifs d'aciers inoxydables de type 304 en solution qu'à faible distance, le film peut paraître cristallin mais que globalement il ne l'est pas comme décrit précédemment par Maurice *et al.* sur des aciers modèles du type Fe-Cr-Ni, étant donnée la composition du 304 en chrome. Ces observations confirment ainsi les études de Vignal *et al.* [63] annonçant que le film passif sur des aciers inoxydables est formé en épitaxie avec le substrat, mais ne forme pas un film monocristallin sur un monocristal mais plutôt un ensemble de nanocristaux séparés par de grandes zones amorphes qui servent de

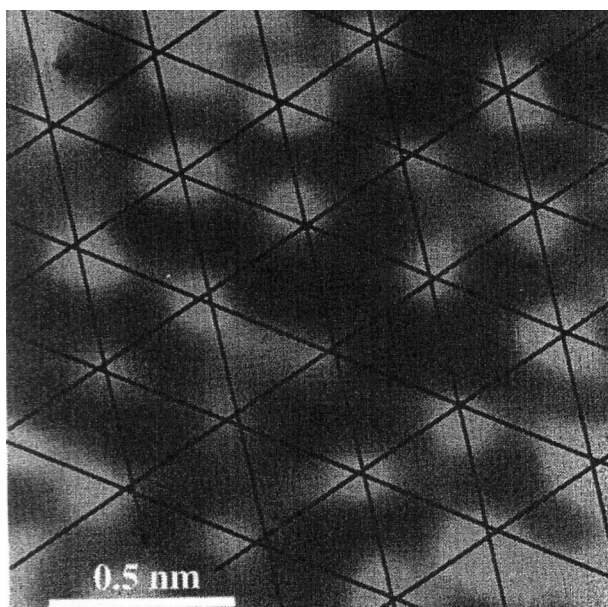


FIG. 1.6: Image STM en topographie du film passif recouvrant un monocristal (100) de Fe-18Cr-13Ni après passivation pendant 2 heures dans 0,5 M H_2SO_4 à 500 mV/ENH. Un réseau quasi-hexagonal a été surimprimé pour visualiser les rangées compactes [21].

transition.

En dépit des améliorations des aciers inoxydables pour augmenter leur résistance à la corrosion, on constate qu'ils continuent à se corroder, notamment en solution chlorurée. Cette dégradation est en majorité localisée sous forme de piqûres et de corrosion sous contraintes, deux types de corrosion que nous allons détailler maintenant.

1.2 La corrosion par piqûres

La piqûration se produit sur des métaux passivés en présence d'anions agressifs, les halogènes en particulier. Parmi eux, les ions chlorures causent les problèmes les plus sérieux car ils sont présents dans de très nombreux environnements comme l'eau de mer, le sel sur les routes, dans la nourriture et dans l'industrie chimique. Parmi les quelques rares métaux épargnés par cette sensibilité aux chlorures on note le chrome, d'où son utilisation dans les aciers dits inoxydables. Les piqûres sont des trous qui se forment *a priori* aléatoirement à la surface des aciers ou métaux passivés, de petite taille latérale, qui peuvent être modélisés sous forme d'hémisphères. Le fond de ces piqûres, si elles sont actives, ne se repassive pas et le métal est rongé. La restriction de la dissolution de l'alliage au niveau des piqûres au milieu d'une grande surface passivée (qui va servir de grande cathode où aura lieu la réduction d'oxydants comme l'oxygène dissout) conduit à une perforation rapide du métal (concentration locale des densités de courant d'oxydation du métal au niveau des piqûres). Cela affaiblit la construction par exemple et donc cause de grandes pertes économiques et des problèmes de sécurité. La piqûration des métaux passivés

est un phénomène complexe, que l'on peut décomposer en 4 étapes distinctes. Tout d'abord, un processus amenant à la rupture du film passif, puis les premières étapes de la croissance de la piqûre, les dernières étapes de croissance, puis le cas échéant, la repassivation de la piqûre. La piqûration se produit lorsque le potentiel excède une valeur critique E_p dans le domaine passif. Ce potentiel E_p diminue de manière logarithmique avec la concentration en ions agressifs (Cl^-).

1.2.1 Rupture de la passivité

L'effet des divers composants du film passif (Mo et N plus particulièrement, et Cr et Ni accessoirement) vis à vis de l'agression des ions chlorures se ressent jusqu'à un certain potentiel, le potentiel de piqûre E_p pour lequel le champ électrostatique à l'intérieur du film est suffisamment grand pour autoriser les ions chlorures à rentrer dans le film passif. Ils jouent essentiellement un rôle sur l'étendue du palier passif sur une grande gamme de potentiels. Cependant, le phénomène de piqûre peut être provoqué à hauts potentiels (E_p et au-delà) et demande à être expliqué plus en profondeur. La littérature suggère trois principaux mécanismes conduisant à la rupture de la passivité : le mécanisme de pénétration, le mécanisme de rupture de film, et le mécanisme d'adsorption. Le mécanisme de pénétration met en jeu le transfert d'anions à travers le film d'oxyde vers la surface métallique, où ils commencent une action spécifique [64]. Le mécanisme de rupture de film, proposé par Vetter, Strehblow et Sato [65, 66], nécessite des fissures dans le film qui donnent un accès direct aux anions agressifs à la surface métallique non protégée. Le mécanisme d'adsorption commence par l'adsorption d'anions agressifs à la surface de l'oxyde, ce qui améliore le transfert de cations métalliques de l'oxyde vers l'électrolyte [67, 68]. Cet effet a pour conséquence de diminuer l'épaisseur de la couche passive avec possibilité, au final, d'enlever totalement la couche passive et de commencer une dissolution intense et localisée. Ces trois mécanismes, en fait ne sont pas à considérer séparément mais prédominent en fonction des conditions expérimentales. Ces mécanismes ont été suggérés à partir d'études macroscopiques en impédance-métrie, mesure des courants et des potentiels, suivis au cours du temps.

1.2.1.1 Mécanisme de pénétration

Le mécanisme de pénétration demande un transfert des anions agressifs à travers le film passif vers l'interface métal/oxyde, où ils démarrent une action spécifique. L'intensité du champ électrique entre la surface oxyde/électrolyte et l'interface métal/oxyde, ainsi qu'une forte concentration de défauts dans la couche passive, considérée comme désordonnée voire amorphe [69] peut expliquer ce transfert. Cependant on comprend mal comment la rupture du film se produit localement alors que le film passif a une structure hautement désordonnée. C'est l'idée du "point defect" de Macdonald *et al.* [18, 19] : les acteurs principaux sont les lacunes qui migrent vers l'interface métal/oxyde et provoquent en se concentrant localement des contraintes dans le film. Cela entraîne la rupture de la couche d'oxyde à cet endroit. Il est supposé que les lacunes cationiques migrent de l'interface oxyde/solution vers l'interface métal/oxyde, et inversement pour les lacunes anioniques (correspondant aux O^{2-}). L'incorporation de chlore dans le film d'oxyde provoque une réaction de ces chlorures avec les lacunes associées à O^{2-} en formant simplement

un chlore en place d'un anion oxygène. Les analyses de surface par XPS ont montré la validité de ce mécanisme puisque la présence de chlorures dans la couche d'oxydes a été observée [70,71]

1.2.1.2 Mécanisme de rupture de film

Ce mécanisme est généralement admis dans le cas d'états non stationnaires. On comprend qu'un changement soudain du potentiel de l'électrode, même vers les potentiels négatifs, cause des contraintes à l'intérieur du film. Des changements chimiques [72] ou l'électrostriction [65,66] sont des explications raisonnables. Des changements chimiques ont été détectés par XPS, correspondant à la réduction du Fe(III) en Fe(II), quand des potentiels négatifs ont été appliqués à une électrode passivée à des potentiels positifs dans le domaine passif [72]. Il existe d'autres preuves de rupture de film, mesurées par exemple par RRDE ("Rotating Ring-Disc Electrode" : disque de Fe, anneau de Pt) : même en l'absence d'éléments agressifs, des chutes de potentiel libèrent en solution des ions Fe^{2+} , détectés par des pics temporaires de courant au niveau de l'anneau. C'est une conséquence des événements de rupture et réparation du film. Ces changements de potentiel causent de nombreux défauts à l'échelle nanométrique dans le film protecteur, de sorte qu'une surface totale de métal mis à nu est suffisamment grande pour que ces fluctuations de courant puissent être détectées. De même, et à plus grande échelle, un saut de potentiel vers les potentiels positifs (au-delà du potentiel de piqûre) provoque des transitoires de courant, donc des défauts dans le film passif. La mesure du bruit électrochimique dans le courant conduit à la conclusion de l'existence des phénomènes de rupture de film et réparation, ce qui nous permet de distinguer ensuite deux types de piqûres : les piqûres métastables, dont la taille est insuffisante et se repassivent (réparation de la couche d'oxyde), correspondant aux pics de courant aux potentiels inférieurs à E_p , et les piqûres stables, c'est-à-dire qui ne se repassivent pas (d'où le pic "infini" à E_p) [73].

1.2.1.3 Mécanisme d'adsorption

La valeur du courant de passivation dépend des ions dans le milieu. Ainsi, dans un milieu riche en SO_4^{2-} le courant passif est plus grand d'un ordre de grandeur que celui mesuré dans un milieu $HClO_4$. Les ions se complexent rapidement avec les ions chlorures, contrairement aux ions Cr^{3+} , qui ont un taux de dissolution plus grand que les cations Fe^{3+} dans l'oxyde, ce qui accélère la dissolution du film passif et en diminue l'épaisseur [74]. Les ions chromiques, en revanche, se complexent aussi avec les ions chlorure mais leur solubilité ne varie pas par rapport à l'oxyde donc on n'observe pas de piqûres sur une surface entièrement chromée. Ceci explique que les alliages Fe-Cr sont mieux protégés vis à vis de la corrosion, puisqu'ils tirent bénéfice de cette propriété du chrome.

Ce mécanisme convient aux cas stationnaires, contrairement au mécanisme de rupture de film. Bien sûr, le mécanisme de pénétration coexiste avec ces deux derniers.

1.2.2 Nucléation des piqûres et croissance

Les piqûres apparaissent de manière spontanée dans les environnements plus ou moins agressifs, notamment en présence d'ions chlorures. Cependant, au potentiel libre, la probabilité d'observer la nucléation et la progression d'une piqûre dans des durées raisonnables à l'échelle du laboratoire (quelques jours à une semaine), à température ambiante et pression atmosphérique, est extrêmement faible [8] (même si à l'échelle de l'industrie, c'est assez élevé). De ce fait, la plupart des études de croissance des piqûres en laboratoire sont effectuées soit dans des conditions très agressives (HCl concentré par exemple) soit à des potentiels élevés permettant d'accélérer et d'assurer la propagation de piqûres sur la surface. Ces piqûres ont été observées au départ sur des alliages modèles, puis industriels qui comportent de nombreux défauts.

1.2.2.1 Formation de piqûres sur des matériaux idéaux

L'analyse des transitoires de courant et de potentiel est un outil très puissant qui a permis de déterminer les différentes étapes de croissance des piqûres sur les aciers inoxydables, notamment le 304L, et d'isoler certains paramètres critiques.

Les observations microscopiques (microscopie optique, électronique à balayage et plus récemment à effet tunnel) ont montré que les premiers stades dans la croissance des piqûres, sur du nickel monocristallin par exemple, sont des trous sur la surface d'une profondeur du même ordre de grandeur que l'épaisseur du film passif (quelques 1-2 nm). Ces trous commencent par se développer latéralement le long de directions cristallographiques spécifiques dans le cas de matériaux idéalement préparés avec le film passif en épitaxie sur le métal [75]. Environ 1 % de ces nucléi de piqûres grandissent pour atteindre 70 nm typiquement latéralement, en gardant la même profondeur. Une fois ce stade atteint, la forme de la piqûre est polygonale (suit les directions cristallographiques de dissolution préférentielle) et change de morphologie pour devenir hémisphérique. Au voisinage du potentiel de piqûre, la croissance des piqûres devient instable. En conséquent, certaines piqûres vont avoir une forme irrégulière, dû au fait que la piqûre grandit par étapes de croissance et d'arrêts métastables. Une fois la forme hémisphérique de la piqûre atteinte, les produits de corrosion, les ions chlorures et les protons issus de la déprotonation de l'eau se concentrent à l'intérieur de la piqûre. On peut trouver dans les piqûres des densités de courant extrêmement importantes, pouvant atteindre 10^3 à 10^6 mA/cm² [76]. La densité locale de courant augmente avec la concentration en chlorures, tandis que le potentiel de piqûre diminue quand cette concentration de Cl^- augmente. Nous avons donc en fond de piqûre un phénomène catastrophique qui provoque une perforation rapide de l'acier.

Des mesures *in situ* (microscopie optique) montrent que la croissance des piqûres en profondeur en fonction du temps suit généralement une loi parabolique en \sqrt{t} [77].

Du fait de l'accumulation d'espèces à l'intérieur des piqûres, il existe une différence de potentiel entre le fond de la piqûre et le reste de la surface, une chute de potentiel, appelée "potential drop". Ce "potential drop" est expliqué entre autres par les changements chimiques de l'électrolyte dans la piqûre, ainsi que la chute du pH. Cette chute de potentiel entretient la croissance de la piqûre si elle amène le potentiel à l'intérieur de la piqûre à une valeur inférieure au potentiel de Flade, donc amène le matériau localement à une dissolution active sans film. La figure 1.7

illustre bien ce phénomène. Ce saut de potentiel est suffisamment grand seulement si la piqûre est profonde, donc n'a aucun effet pour les piqûres de petite taille, comme le montre l'équation 1.1, où κ est une conductivité spécifique, i la densité locale de courant, r le rayon de la piqûre et a un facteur géométrique.

$$\Delta U = \frac{a i r}{\kappa} \quad (1.1)$$

De plus, à l'intérieur de la piqûre, les ions Cl^- en concentration importante forment avec les produits de corrosion des complexes comme $FeCl_2$, dont la formation à saturation provoque une chute du pH, ce qui favorise les phénomènes de dissolution et stabilise la piqûre. À partir d'une certaine profondeur de piqûre, les échanges entre le fond de la piqûre et la solution mère ne se font plus par convection mais par diffusion, processus limitant au niveau de la cinétique, en accord avec la loi de croissance en \sqrt{t} [79]. Des différences similaires au niveau du pH sont visibles entre le fond de la piqûre et la surface passive du matériau, ou la solution. La réaction des ions métalliques en présence d'ions chlorures et d'eau, sous contrôle électrochimique, produit en effet des hydroxydes ainsi que de l'acide chlorhydrique, qui, si la solution n'est pas tamponnée, va s'accumuler au fond de la piqûre, abaissant ainsi le pH localement de manière notable. En dessous d'un certain pH, le métal ne peut plus se repasser et la piqûre croît très vite, n'étant plus gênée dans sa progression par un film protecteur [80]. La loi de progression de la profondeur de piqûre en fonction du temps en \sqrt{t} peut aussi s'expliquer par le fait que si le fond de la piqûre est isolé du reste de la solution par stagnation du liquide (piqûre profonde ou isolation physique), le courant anodique est limité par une forte résistance de la solution, due au confinement. Le cas de confinement se retrouve assez souvent, comme le suggèrent les observations microscopiques de Newman [14]. Le

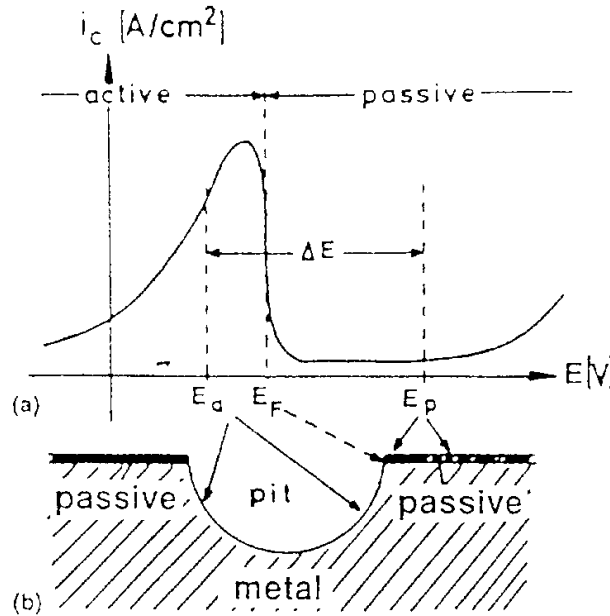
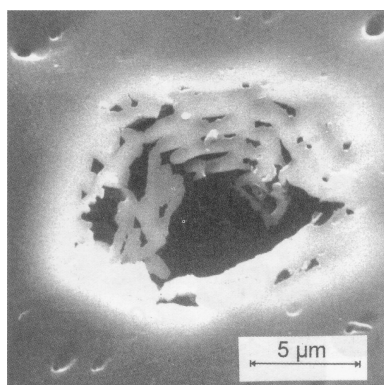


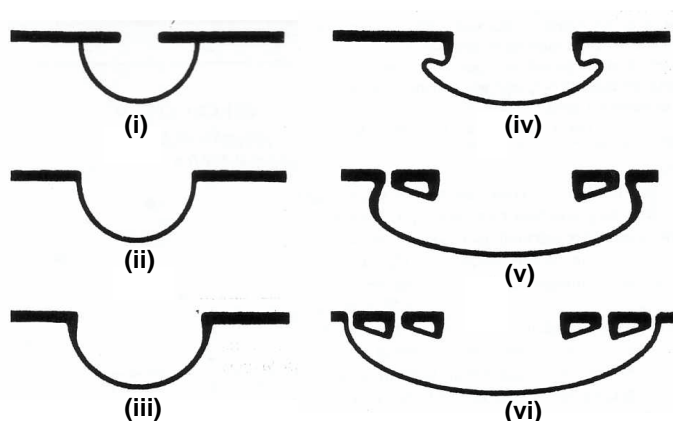
FIG. 1.7: (a) Courbe intensité-potentiel typique d'un métal passif; (b) piqûre hémisphérique avec les potentiels E_a à l'intérieur et E_p à l'extérieur de la piqûre d'après la théorie fréquemment utilisée pour les petites piqûres [78].

confinement ralentit la croissance des piqûres, et parfois l'arrête totalement : en effet, on constate que les piqûres peuvent former des cavités bien plus étendues que la taille du trou apparent en surface, généralement accompagné de piqûres secondaires autour du foyer principal. Ces piqûres secondaires sont essentiellement des trous d'effondrement dus à l'attaque du métal par dessous (par l'intérieur de la piqûre). Le schéma de la figure 1.8 résume le processus de formation de ces cavités. Le confinement, nous l'avons vu, ralentit la progression de la piqûre, sans pour autant l'arrêter et la concentration en espèces Cl^- et H^+ continue d'augmenter localement. Un événement comme l'effondrement du "toit" de la piqûre lorsqu'elle est assez grosse, peut générer deux choses : l'agitation de la solution du fond de la piqûre, renouvelant momentanément la composition du liquide, donc une repassivation possible des bords de la piqûre, et l'ouverture de la piqûre, rendant ainsi possible la convection et diluant les ions chlorures et les protons dans le reste de la solution. Dans ce dernier cas, il est probable que la piqûre se repassive et arrête sa progression.

De récentes études expérimentales menées par Ernst *et al.* en 2002 sur la cinétique de croissance des piqûres de corrosion sur les aciers inoxydables montrent le comportement en \sqrt{t} de l'évolution de la profondeur des piqûres aux échelles mésoscopiques (profondeurs comprises entre 50 et 1100 microns), pour différentes températures [15]. Ces mesures ont été réalisées sur des films d'acier inoxydables corrodés en milieu NaCl sous potentiel anodique contrôlé (+600 mV/ECS). Les mesures de profondeur et de largeur de piqûre sont faites en observant a posteriori les coupes transversales du matériau au niveau des piqûres. On constate que la forme des piqûres est bien de type hémisphéroïde voire sphérique, avec l'aire découverte en surface très inférieure à celle couverte par la piqûre en profondeur (figure 1.9). Cette forme en "bouteille" de la piqûre assure, comme nous l'avons dit précédemment, la stabilité de la piqûre.



(a) Cliché MEB d'une piqûre avec des perforations secondaires réparties concentriquement autour du trou principal.



(b) Schéma de croissance d'une piqûre par Newman et Pickering [13, 14]. La piqûre se développe en premier en profondeur (i,ii,iii), puis une fois les conditions de pH et de concentration en chlorure réunies, elle se développe en hémisphère, dans toutes les directions (iv). Ceci conduit à la perforation de la surface par dessous (v,vi).

FIG. 1.8: Croissance d'une piqûre avec création de piqûres secondaires sur un acier inoxydable.

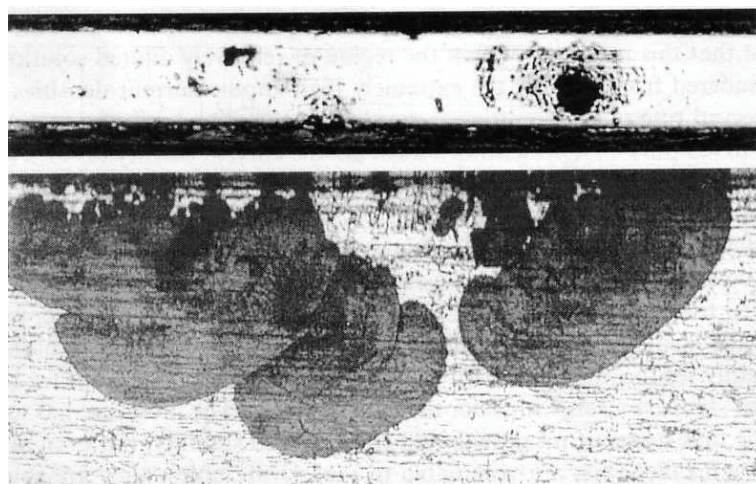
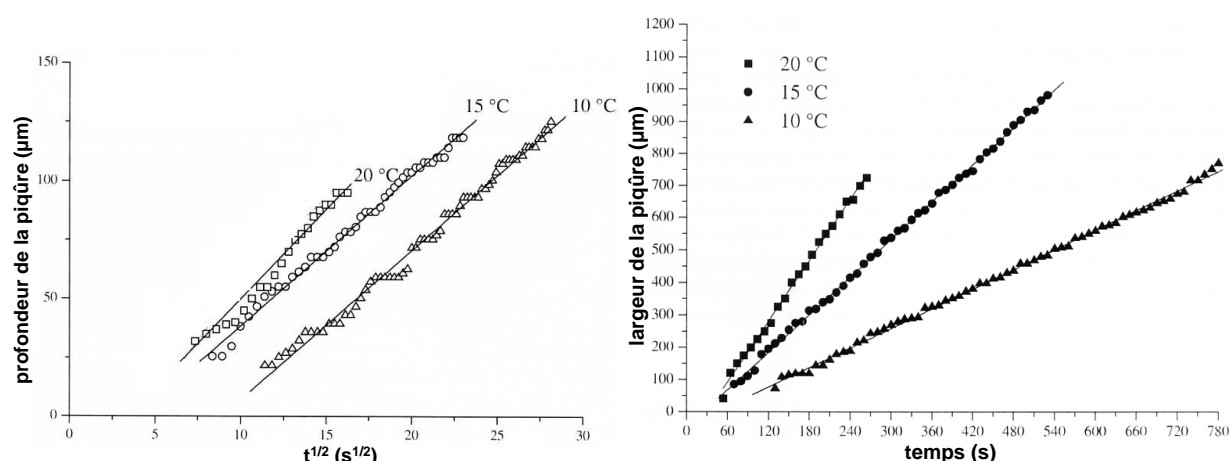


FIG. 1.9: Vue en microscopie optique d'un échantillon présentant plusieurs piqûres primaires et secondaires. En haut, une vue de la surface en contact avec la solution corrosive. En bas une coupe longitudinale de l'échantillon : les piqûres sont patatoïdes et occupent un plus grand volume que ne le laisse présager l'apparence superficielle de l'échantillon [15, 81].

Ces résultats soulignent un problème certain lié à la caractérisation des piqûres par microscopies à sonde locale. En effet, on risque de ne pas réellement observer toute la piqûre, et dans les limites de détection des appareils, seule la profondeur des piqûres (pourvu que la sonde puisse pénétrer dans la piqûre) sera une donnée disponible et utilisable. Les études de Ernst confirment la croissance parabolique de la profondeur des piqûres en fonction du temps et montrent que leur largeur évolue de manière linéaire dans le temps (figure 1.10). Ces observations expérimentales ont conduit au développement de modèles déterministes, notamment développés par MacDonald *et al.* [82], et de simulations numériques de la croissance des piqûres [83] de plus en plus réalistes.

1.2.2.2 La corrosion par piqûres dans la pratique sur des aciers inoxydables austénitiques

Dans la réalité, les aciers inoxydables se comportent rarement comme les prédictions utilisant des modèles à l'échelle du nanomètre. En effet, à échelle mésoscopique, on observe de nombreux changements par rapport aux aciers idéaux évoqués ci-dessus. Nous allons maintenant considérer les aciers austénitiques en milieu faiblement acide contenant des ions chlorures, et dont le pH est supérieur au pH de dépassivation de sorte que le film passif reste stable, excepté à l'intérieur de la piqûre elle-même. Le rôle des ions chlorures, nous l'avons vu dans la section précédente, est de déstabiliser la couche passive et en même temps de contrer le phénomène de repassivation à l'intérieur de la piqûre. Seulement, dans le cas des aciers inoxydables commerciaux (industriels) le problème ne se résume plus à la simple composition de l'alliage et à son environnement. En effet, de nombreux facteurs peuvent changer le comportement d'un acier inoxydable par rapport à son environnement parmi lesquels l'ajout d'éléments d'alliage pour faciliter les procédés mé-



(a) Courbes expérimentales d'évolution de la profondeur de piqûre en fonction du temps. (b) Courbes expérimentales d'évolution de la largeur des cavités de piqûres en fonction du temps.

FIG. 1.10: Étude réalisée sur un film de 304 de 50 μm d'épaisseur calé entre deux plaques de verre, dans NaCl 1 M à +600 mV (/ECS). D'après [15]

tallurgiques et la métallurgie elle-même (écrouissage à froid, traitements thermiques, impuretés, inclusions...).

Initiation de piqûres au niveau des inclusions de MnS Les aciers inoxydables contiennent pour la plupart une faible quantité de soufre, qui forme avec le manganèse, inclus lui aussi dans la composition de l'alliage, des inclusions de sulfure de manganèse MnS. Ces inclusions sont réputées pour améliorer considérablement l'usinabilité des aciers, mais d'un autre côté, réduisent la résistance à la piqûration et jouent même le rôle de sites privilégiés d'initiation des piqûres [4, 25, 84]. La dissolution de ces sulfures produit des espèces nocives pour l'acier, contrecarrées par la recombinaison avec d'autres éléments de l'alliage comme Mo, Ni voire Cu (présent dans le 304L commercial). Trois caractéristiques principales des inclusions de MnS valent d'être mentionnées : (a) ce sont des conducteurs électroniques, mais moins que le métal environnant, ce qui va conduire à l'initiation de piqûres à l'interface inclusion-matrice. Leur conductivité dépend de leur composition exacte. (b) Elles sont polarisées au même titre que le métal environnant, mais sont généralement instables dans le domaine de potentiel où le métal est passif, donc se dissolvent facilement, provoquant localement certains changements de composition chimique et électrochimique différentes de celles qui prévalent sur le reste de la surface. (c) Leur taille, forme et composition jouent aussi un rôle important dans leur capacité à promouvoir la piqûration [85, 86]. Plusieurs explications ont été émises à propos de l'initiation de piqûres au niveau des inclusions de MnS. La première idée était que la dissolution de MnS provoque la formation d'une surface de métal nu. Cette micro-surface est alors exposée à un environnement acidifié et enrichi en espèces soufrées. Quand la solution autour de cette micro-zone atteint une certaine composition, le métal en contact ne peut plus se repasser et commence à se dissoudre [4]. Pour d'autres [5], la dissolution complète de l'inclusion de MnS n'est pas nécessaire puisque la piqûre s'initie souvent à

l'interface matrice-inclusion. Par ailleurs, il a été montré expérimentalement qu'il y a adsorption puis accumulation d'ions Cl^- sur les inclusions non métalliques (MnS par exemple) [87] ou au niveau de leur frontière avec la matrice [88], ce qui favoriserait la dissolution de l'inclusion par complexation et provoquerait l'enrichissement de la solution localement en Cl^- et Mn^{2+} . Tant que les concentrations restent en-deçà d'une valeur critique, les parois de la piqûre peuvent se repassiver. Au delà, une couche de sel de $MnCl_2$ va se déposer et empêcher toute repassivation [86,89]. Certains complexes Fr-Cr-Cl peuvent se former mais ne protègent pas la piqûre, au contraire, leur dissolution acidifie la solution. Dans tous les cas, l'adsorption de chlorures semble être la première étape conduisant inexorablement à la dissolution des inclusions de MnS, puis à la piqûration. Il est bon ici de noter que le nombre d'inclusions de MnS qui conduisent à la formation de piqûres est très faible en proportion comparé au nombre total d'inclusions de MnS en surface. La probabilité pour qu'une inclusion de MnS soit le site de nucléation d'une piqûre devient non nulle (sur une durée donnée) lorsque l'inclusion dépasse une taille limite. En deçà, aucune piqûre stable n'est détectée [26,87,89].

En conséquence, les fabricants de tôle industrielle diminuent au maximum la teneur en S de leurs aciers afin de limiter la formation de telles inclusions mais les procédés ne permettent pas de maîtriser la taille de ces inclusions. Le 304L trouve un compromis avec une très faible teneur en S, suffisante pour les propriétés d'usinage, suffisamment faible pour limiter le nombre d'inclusions de MnS et leur taille. Néanmoins, cela ne résoud que partiellement le problème puisqu'à terme, quelle que soit la taille de ces inclusions, l'acier sera néanmoins confronté à l'apparition de piqûres (incubation sur les petites inclusions de MnS plus longue). Nous reviendrons plus loin sur cette période d'incubation des piqûres.

Initiation de piqûres au niveau des précipités de carbure de chrome D'autres inclusions non métalliques peuvent jouer le rôle de sites d'initiation de piqûres. La présence dans certains aciers austénitiques de carbone C peut, en fonction des traitements thermiques appliqués à l'acier, créer des précipités de carbures de chrome, qui vont généralement ségréger au niveau des joints de grains lors des recuits. La composition de ces carbures de chrome ($Cr_{23}C_6$) est si riche en chrome qu'on peut penser que les zones autour de tels précipités vont être appauvries en Cr, donc plus sensibles à la piqûration. Ces carbures de chrome précipitent de préférence lors de recuits au niveau des joints de grains pour des teneurs en C supérieures à 0,011 %, en particulier au niveau des joints de grains de grande désorientation voire incohérents. La figure 1.11 met en évidence l'influence de la désorientation sur la précipitation de ces carbures de chrome [90]. En jouant sur la teneur de l'acier en carbone, on peut limiter la formation de ces carbures de chrome et ainsi augmenter la résistance à la corrosion des aciers. C'est le cas du 304L ("L" pour "low carbon" : bas carbone).

La présence de silicium en tant qu'élément d'alliage peut provoquer la formation d'inclusions d'oxyde de silicium, malléables, qui peuvent aussi être le point de départ de piqûres [27,80].

Influence de la métallurgie Les procédés métallurgiques de préparation des aciers (écrouissage à chaud, à froid, traitements thermiques, traitement de surface...) peuvent énormément modifier la résistance à la piqûration d'un acier inoxydable [91]. Tout d'abord, les procédés ther-

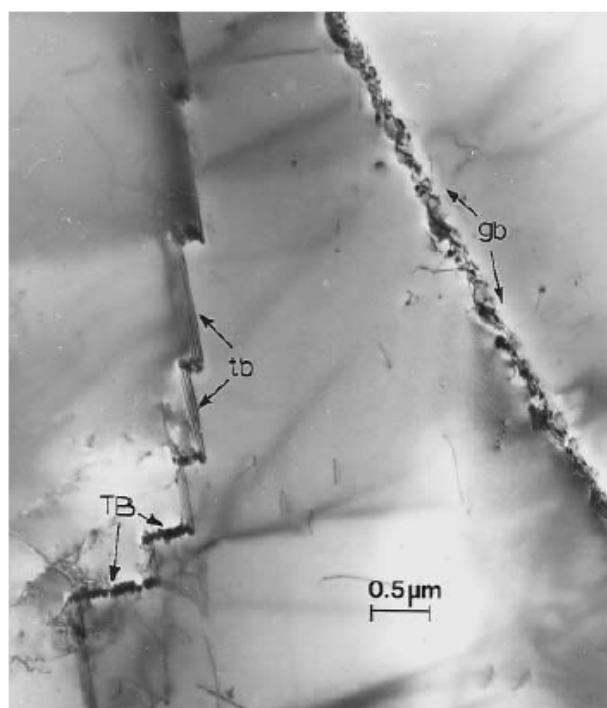


FIG. 1.11: Image MET en champ clair montrant les variations de précipitation de $Cr_{23}C_6$ au niveau d'interfaces spécifiques dans un acier austénitique 304 à 0,07 % de C, vieilli 50 h à 670 °C. Un joint de grain à grand angle de désorientation est noté "gb" ; les mâcles cohérentes sont notées "tb" et les macles incohérentes "TB" [90].

miques favorisent la formation de précipités qui peuvent ségréger, comme les carbures de chrome sus-cités, la recristallisation locale, les compositions locales au niveau des joints de grain etc... D'autre part, comme la ductilité des inclusions ou précipités est généralement différente de celle de la matrice (l'acier inoxydable), l'écroutissage peut provoquer des micro-décohésions à l'interface métal-inclusion, qui se comportent comme de micro-fissures et peuvent devenir des sites préférentiels pour la piqûration. Un autre effet important de la métallurgie sur la sensibilité du matériau à la corrosion par piqûres est la trempe : la trempe provoque une modification de la structure du film passif et une redistribution des inclusions, qui peut avoir un effet sur la sensibilité du matériau à la piqûration. Enfin, la rugosité de la surface joue aussi un rôle important dans la sensibilité à la corrosion par piqûres de la surface.

On voit bien que la résistance des matériaux industriels à la piqûration en pratique ne peut pas être entièrement prédite par de simples modèles développés sur des systèmes modèles.

1.2.3 Aspect probabiliste de la corrosion par piqûres, incertitudes et difficultés de procédure expérimentale

L'un des aspects les plus déroutants de la corrosion par piqûres est certainement son caractère stochastique [92–95], tant dans son apparition temporelle que spatiale. En effet, il est impossible de déterminer avec précision le temps qu'il faudra à une piqûre pour se déclencher (c.a.d. s'initier

puis se développer de manière stable). C'est ce qu'on appelle le temps d'incubation. Cette durée dépend de très nombreux paramètres comme la composition locale du film passif, la composition locale de la solution, le pH local... Des modèles probabilistes que nous ne développerons pas ici ont tenté d'apprivoiser les piqûres. Cette incertitude sur le temps d'incubation des piqûres est extrêmement gênante pour des études à potentiel libre à l'échelle de temps du laboratoire. De plus, la zone de passivité n'est que relative, car sur de longues durées, des piqûres peuvent apparaître, et il est montré que plus le potentiel est élevé, plus ces piqûres vont se déclencher vite, au point d'observer parfois des sauts de courant dans la zone passive, correspondant à des piqûres métastables qui se déclenchent et se repassivent aussitôt. Un bon moyen de s'affranchir de cette incertitude temporelle sur le déclenchement de piqûres sur la surface étudiée est donc de se placer à potentiel suffisamment élevé pour lequel la probabilité de déclenchement est plus forte voire proche de 1 (au potentiel dit de piqûre E_p mentionné plus haut). Cependant, il reste une très forte incertitude sur le lieu de déclenchement et de développement de la piqûre sur la surface. Cette incertitude spatiale est problématique car à l'échelle macroscopique, on constate une répartition totalement aléatoire des piqûres sur la surface de l'alliage. En effet, le film passif étant *a priori* amorphe, il n'y a pas de raison que la piqûre se déclenche ici plutôt qu'ailleurs, si ce n'est à cause de variations locales d'épaisseur du film ou de sa composition chimique. Ces aspects aléatoires ne seront pas développés mais nous seront utiles plus loin. Cet aspect probabiliste a déjà été évoqué : 1% des nucléi de piqûres se développent pour former de véritables piqûres, seulement une petite quantité des inclusions de MnS deviennent des sites privilégiés de nucléation de piqûres...

Un autre aspect important est le problème de la repassivation : en effet, une fois une piqûre repassivée (par exemple lors du balayage retour en potentiel), le film passif à l'intérieur de la piqûre est le même que pour le reste de la surface. Il est constaté que la plupart du temps, en repassant au potentiel de piqûre E_p , les nouvelles piqûres se développeront aléatoirement sur la surface sans prendre en compte l'histoire des anciennes piqûres [96].

Par ailleurs, la procédure de mesures expérimentales est très importante par exemple pour déterminer le potentiel de piqûre d'un matériau. Il faut savoir que le potentiel mesuré dépend de la vitesse de balayage en potentiel, de la concentration en ions chlorures et du matériau lui-même [96, 97]. Nous devons donc bien garder en mémoire que quelque soit la procédure de test et la méthode choisie pour analyser les résultats, même si la solution corrosive est bien définie, associer un potentiel de piqûre à un matériau n'est pas un critère valable de résistance à la piqûration : les valeurs de mesure sont fortement liées aux conditions expérimentales ainsi qu'aux procédures expérimentales. Dans une certaine manière, la mesure du potentiel de piqûre est probabiliste.

1.2.4 Conclusions sur la corrosion par piqûres

Le phénomène de corrosion par piqûres est un phénomène stochastique (dans l'espace et dans le temps) qui est provoqué pour l'essentiel sur les aciers inoxydables, austénitiques en particulier ici, par l'adsorption d'ions chlorures, diffusion de ces chlorures à travers le film passif ou association de ces chlorures avec des éléments de l'alliage pour favoriser la dissolution du film passif et du métal tout en empêchant, à partir d'une certaine concentration, l'auto-réparation

de la couche protectrice (repassivation). Certains facteurs comme les inclusions ou les précipités non métalliques, ainsi que l'histoire mécanique et métallurgique de l'alliage jouent un rôle non négligeable sur la localisation et l'initiation des piqûres de corrosion. Les moyens d'étude macroscopiques (RRDE, polarisation cyclique, analyse du bruit de corrosion, mesure des potentiels de piqûre...) ne permettent pas d'obtenir des informations sur les premiers stades d'initiation et de développement des piqûres. On passe de modélisations à l'échelle nanométrique à des observations microscopiques aux échelles de la centaine de microns pour les études *in situ* (microscope optique), et du micron ou de la dizaine de microns pour les observations *ex situ* (Microscope électronique à balayage -MEB). La liaison entre ces deux stades peut se faire, depuis une dizaine d'années, grâce aux techniques de sondes locales.

Comme nous l'avons suggéré un peu plus haut, la présence de contraintes dans l'acier peut provoquer des ruptures de film passif. Si elles se concentrent dans des sites particuliers, elles peuvent favoriser directement la corrosion, et pas uniquement la piqûration : on parle alors de corrosion sous contrainte. Mais avant d'aborder ce thème, il est nécessaire de rappeler certains points essentiels à propos de la déformation sous contrainte des aciers inoxydables. Nous prendrons l'exemple des aciers austénitiques cfc.

1.3 La corrosion sous contrainte des aciers austénitiques

La corrosion sous contrainte (CSC) est définie comme la croissance de fissures dans le matériau due à l'action combinée d'une contrainte et d'un environnement réactif. Pour les métaux, "réactif" inclut les milieux électrolytiques aqueux ou non aqueux, ou les atmosphères réactives (H_2O , I_2 , Cl_2). Un phénomène équivalent se produit dans les verres et les céramiques, notamment en présence d'eau [98]. La plasticité des métaux joue un grand rôle dans la corrosion sous contrainte. De nombreux auteurs ont proposé des modèles universels pour la CSC, mais jusqu'à présent, bien que ces modèles s'appliquent à certains matériaux dans des environnements particuliers, aucun n'est réellement "universel". Ce phénomène de CSC étant l'un des fléaux de l'industrie moderne, nucléaire en particulier au niveau des coudes dans le circuit de refroidissement, des circuits soumis à de fortes pressions et hautes températures (100 bars, 300 °C), la littérature abonde d'études sur une grande variété de matériaux, en particulier les aciers inoxydables comme les aciers austénitiques et en particulier les duplex, plus résistants pour des raisons que nous évoquerons plus loin.

La corrosion sous contrainte se fait généralement sous des contraintes statiques, ce qui n'exclut pas la présence de faibles augmentations de contraintes ou de faibles oscillations d'amplitude de contraintes autour de la position d'équilibre statique. De telles variations (fatigue) peuvent induire localement une rupture de film passif en pointe de fissure et faire avancer la fissure dans le matériau. La corrosion sous contrainte dépend de nombreux paramètres, et ceux que nous considérerons ici sont essentiellement les variables expérimentales suivantes : la contrainte, la métallurgie et l'environnement. Trois principaux modèles, en accord avec les données expérimentales, sont de mise à l'heure actuelle : la dissolution le long de la bande de glissement, le clivage induit par formation de film protecteur, et la fragilisation à l'hydrogène, dont nous ne discuterons pas.

1.3.1 Les modèles de la corrosion sous contrainte

1.3.1.1 "Slip dissolution model" : dissolution anodique accélérée par la rupture du film

Selon ce modèle, le déclenchement et la croissance de la fissure se produit par dissolution anodique extrêmement localisée. Les bords de la fissure sont protégés par un film passif, qui est fracturé par le glissement plastique dans le métal au niveau de la pointe de fissure. La croissance de la fissure se fait par un processus cyclique de rupture de film, dissolution et repassivation (figure 1.12). Ce modèle était utilisé pour la corrosion sous contrainte intergranulaire (entre les grains, au niveau des joints de grains) et transgranulaire (à l'intérieur des grains) dans une grande variété de systèmes [16], mais est aujourd'hui restreint principalement à la fissuration intergranulaire des aciers austénitiques sensibilisés [99–103] car il ne permet pas de comprendre certains aspects de la fissuration intragranulaire. En effet, selon ce modèle, les plans préférentiels de fissuration des aciers inoxydables, $\{100\}$, $\{110\}$, $\{210\}$ et $\{211\}$ ne sont pas les plans de glissement supposés activer la dissolution ($\{111\}$).

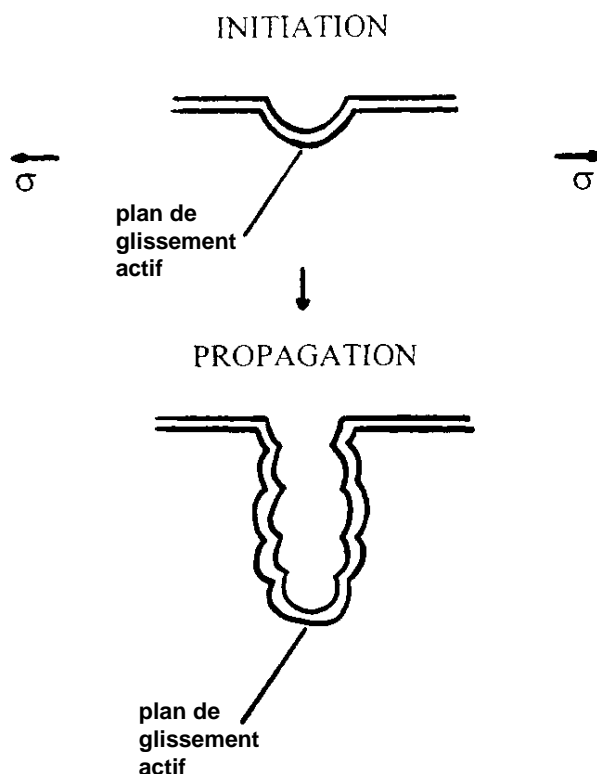


FIG. 1.12: représentation schématique de l'initiation d'une fissure et de sa croissance par dissolution de plan de glissement. (D'après Ref. [16].)

1.3.1.2 Clivage induit par croissance de film

Cette croissance de fissure consiste à former une couche nanoporeuse (10 nm environ) à la surface des bords de la fissure, qui va appliquer une contrainte sur une zone fragilisée par une organisation du matériau sur de faibles distances. La fissure se propage par sauts correspondant au clivage sur une faible distance du matériau, puis reformation d'un film nanoporeux sur les bords fraîchement dénudés de la fissure. Dans les théories modernes concernant le clivage induit par formation de film [104–109], certaines propriétés du substrat cfc permettent d'expliquer les sauts de la fissure. Cependant, *a priori*, les propriétés particulières autorisant ces sauts viennent du film lui-même, qui doit être capable de déclencher une fissure avec une vitesse de l'ordre de quelques centaines de mètres par seconde sur une profondeur de l'ordre de 100 nm (figure 1.13).

1.3.2 Effets du facteur d'intensité de contraintes

Les phénomènes de CSC classique apparaissent à faible contrainte et à hautes vitesses : 10^{-9} à 10^{-6} m.s^{-1} . La vitesse de propagation de la fissure varie selon le mode I du facteur d'intensité de contraintes (K_I) avec $K_I \simeq \sigma(\pi a)^{1/2}$, où σ est la contrainte et a est la longueur de la fissure [110]. Sur la figure 1.14, on observe un plateau pour des valeurs intermédiaires de K_I , qui indique que la vitesse de propagation de la fissure est contrôlée non plus par la mécanique mais par la chimie. Ce peut être de la dissolution, de la diffusion ou de l'adsorption. Les vitesses de CSC ont été évaluées à environ $10^{-12} \text{ m.s}^{-1}$. Le paramètre important dans la figure 1.14 est le facteur critique de concentration de contrainte, appelée K_{ICSC} . Ce facteur n'est utilisé que dans le cas de corrosion sous contrainte à partir d'une fissure préexistante. Les systèmes subissant une CSC classique ont une faible valeur de K_{ICSC} , comme par exemple les aciers austénitiques en milieu chloruré chaud. Dans le cas des duplex, cette valeur de K_{ICSC} est plus grande en milieu chloruré à chaud pour la ferrite que pour l'austénite, ce qui explique entre autres leur meilleure résistance à la CSC (pour y avoir CSC, il faut augmenter les contraintes par exemple).

Les défaillances dues à la CSC apparaissent comme fragiles macroscopiquement. Microscopiquement,

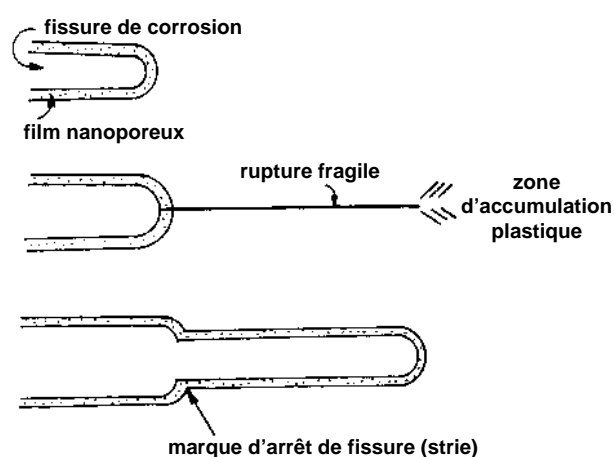


FIG. 1.13: Représentation schématique de la croissance d'une fissure par clivage induit par croissance de film dans un métal ou alliage cfc. (D'après Ref. [17].)

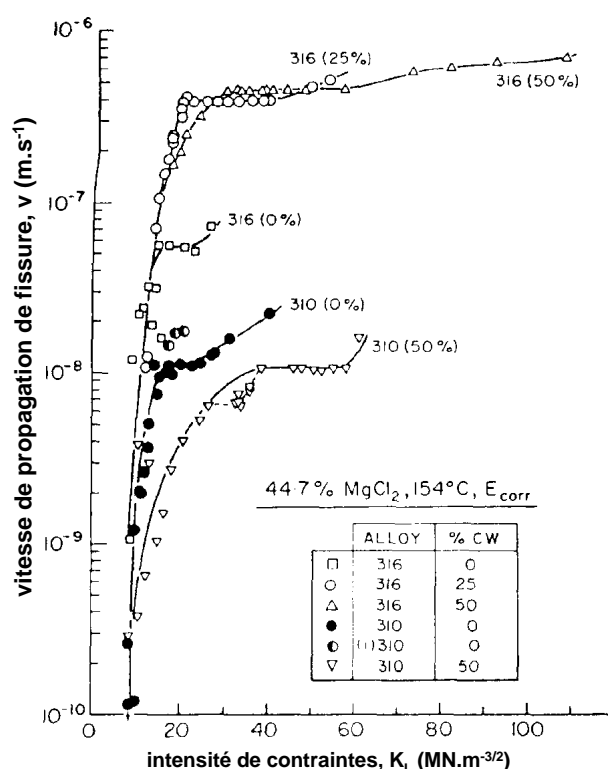


FIG. 1.14: Exemples de courbes vitesse de fissure-intensité de contrainte pour la CSC, montrant les effets de la composition des alliages et de l'écroutissage à froid sur la CSC des aciers inoxydables austénitiques en solution chlorurée à haute température [110].

piquement, les fissures sont soit intergranulaires (parfois le long d'anciens joints de grains) ou transgranulaires (ressemble à du clivage). La déformation plastique accompagne toujours la croissance de la fissure et joue un rôle clé dans la plupart des mécanismes de fissuration. Parfois, les surfaces de fracture arborent une morphologie de marches, correspondant aux étapes d'avancées de la fissure, particulièrement dans le cas de la CSC transgranulaire. Les marches correspondent en fait aux arrêts naturels de la fissure, donc au front de fissure [111–114]. L'orientation moyenne des fissures transgranulaires est spécifique du matériau : par exemple dans un laiton α elles sont orientées selon 110 [115, 116]. La figure 1.15 montre ce type de morphologie de surface de rupture transgranulaire.

1.3.3 Initiation de la CSC : contrainte seuil et rôle de la corrosion localisée

L'initiation de la CSC sur des surfaces lisses se produit à partir d'une contrainte seuil (cf plus haut) qui varie selon le matériau et l'environnement. Les seuils critiques de fissuration sont par définition très inférieurs à ceux qui produisent des ruptures mécaniques en l'absence de ce milieu agressif. Elles sont parfois rapportées à la limite d'élasticité $R_{0,002}$ du matériau. Des facteurs critiques de concentration de contrainte K_{ICSC} de l'ordre de 8 à 25 $MPa.m^{1/2}$ sont fréquents sur les aciers inoxydables dans les milieux chlorurés. Les limites de fissuration se situent

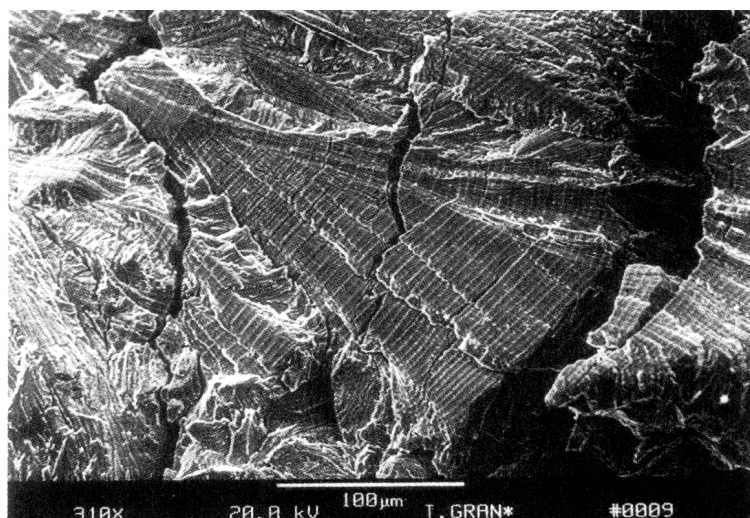


FIG. 1.15: Marques d'arrêt de fissure sur une surface de CSC transgranulaire sur un laiton 70-30 (Cu-Zn) [116].

donc généralement dans le domaine des contraintes résiduelles, qui sont d'ailleurs en pratique à l'origine de la majorité des cas de ruine d'installations par corrosion sous contrainte. L'effet des contraintes résiduelles sera évoqué plus loin. L'érouissage à froid peut augmenter ce seuil de manière à réduire la sensibilité du matériau à la CSC [117]. En général, la CSC est initiée par une forme de corrosion localisée, comme la CSC en milieu chloruré pour les aciers austénitiques où elle s'initie en général au niveau de piqûres par exemple, qui créent localement une accumulation de contraintes (effet de forme) et une acidification nécessaire pour créer une fissure. Dans le cas d'une surface lisse, comme pour la piqûration, une durée d'incubation généralement assez courte est observée : pour les aciers inoxydables austénitiques, le temps d'incubation est de quelques dizaines de minutes dans des solutions concentrées de $MgCl_2$ bouillant à 155 °C, mais de quelques dizaines voire centaines d'heures dans des milieux plus dilués [118]. Dans certaines études mécanistiques, la rupture du film passif est souvent décrite, mais en réalité la CSC apparaît rarement dans le domaine passif mais plutôt aux bords de ce domaine passif (zone active ou de piqûre par exemple). À l'intérieur des fissures, le film recouvrant le métal a une structure de gel plutôt que de film dense comme un véritable film passif [116].

La sensibilisation thermique est un paramètre important pour la propagation de la CSC dans le sens où elle crée dans le cas des aciers carbonés une ségrégation, au niveau des joints de grains, de précipités de carbures de chrome entourés de matrice appauvrie en élément Cr qui se repassivent moins vite que la matrice et forment ainsi un passage facile pour les fissures. Cette sensibilisation à la CSC par les carbures de chrome peut être réduite en diminuant la quantité de carbone dans l'alliage de départ.

1.3.4 L'électrochimie et les mécanismes de la CSC

Quatre principales conditions électrochimiques conduisent à la CSC dans des électrolytes, compte tenu de la métallurgie du matériau. Ces domaines de susceptibilité à la CSC sont sché-

matés dans la figure 1.16 :

- A : un état de passivité imparfaite près d'une zone de transition active-passive, de cinétique très lente à température ambiante pour les aciers austénitiques, plus rapide en solution très agressive (HCl ou $MgCl_2$) à chaud (80 °C et plus) ;
- B : un état de corrosion localisée de cinétique lente, induite par la présence de chlorures, qui concerne essentiellement les aciers inoxydables austénitiques ;
- C : un état de désalliage de surface sans oxyde continu (par exemple alliages à base d'or dans beaucoup de solution aqueuses), qui peut se produire à l'intérieur des sites de corrosion localisée des alliages passivés comme les aciers inoxydables austénitiques ;
- D : un état actif conduisant à une CSC induite par fragilisation à l'hydrogène, généralement dans les aciers à haute tenue mécanique dans H_2S .

Tous les mécanismes de CSC reposent sur l'exposition de métal nu à l'environnement, et si cette exposition est trop brève (à cause d'une repassivation immédiate par exemple), aucun des agents favorisant la fissuration, comme la dissolution, ne peut agir. Cela explique l'importance d'être dans des conditions de repassivation lente. Les cinétiques de repassivation de métaux nus ont été mesurées par de nombreuses techniques potentiostatiques, comme la technique de la rayure : la surface passivée est rayée de manière à dégager le long de cette rayure une surface

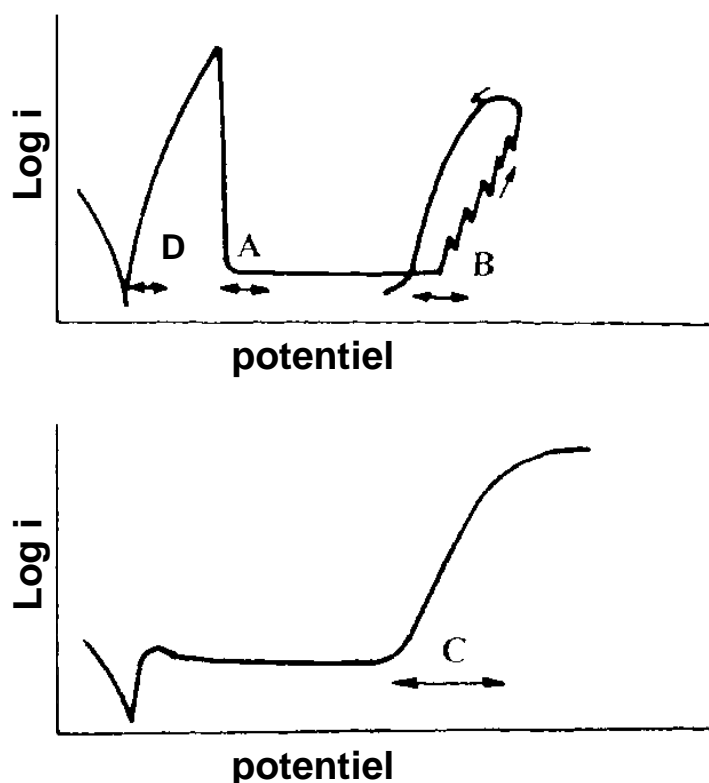


FIG. 1.16: Corrélation entre la CSC et divers types de comportement électrochimique. Les lettres se réfèrent aux types de CSC définies dans le texte. Les flèches indiquent les domaines possibles de CSC.

de métal libre puis des mesures du courant correspondant et du temps de repassivation sont effectuées [119]. De même que les transitions active-passives qui se produisent en fonction du potentiel, le même genre de transitions peut se faire en fonction du pH sous potentiel libre. La classification (A, B, C et D) des types de CSC est très utile en pratique car elle permet de remédier à certaines CSC sans comprendre les phénomènes atomistiques qui la régissent. Par exemple, une CSC de type B (induite par piqûres en milieu chloruré) peut être prévenue en empêchant la piqûration de se produire dans les conditions d'utilisation, ou bien en s'assurant que la piqûration se produit suffisamment vite pour ne pas donner à la fissure le temps de se développer (risqué...). Nous allons maintenant développer plus en détail deux types de CSC qui peuvent se produire dans les aciers inoxydables austénitiques.

1.3.4.1 La CSC de type B

Ce type de CSC concerne un grand nombre de systèmes passifs pour lesquels la fissuration est amorcée à cause des ions chlorure. Tous ces systèmes partagent les propriétés suivantes : environnement de la fissure acide et état actif ou semi-actif en pointe de fissure. Une des conditions fondamentales pour que la CSC de type B ait lieu est que la vitesse de la fissure soit capable de dépasser celle de la corrosion localisée, sinon la fissure dégénère et s'émousse [120]. La figure 1.17 montre cette compétition entre vitesse de fissuration (de front de fissure) et la vitesse de corrosion localisée (vitesse de propagation du fond de piqûre par exemple). Cela nous amène à attendre de la CSC dans un domaine de potentiels compris entre le potentiel de repassivation (E_R) et celui de dépassement cinétique par la corrosion localisée (E_U), piqûre par exemple. Au delà de E_U , la corrosion localisée prend le pas sur la CSC. En jouant sur la composition des aciers austénitiques, on peut faire coïncider ces deux potentiels E_R et E_U afin d'éviter tout phénomène de CSC.

La CSC de type B se fait rarement selon le mécanisme de dissolution le long de bandes de glissement. En effet, le métal dans la fissure est essentiellement déjà dans un état actif, bien qu'il y ait une couche poreuse d'oxy-hydroxyde et probablement une couche métallique désalliée

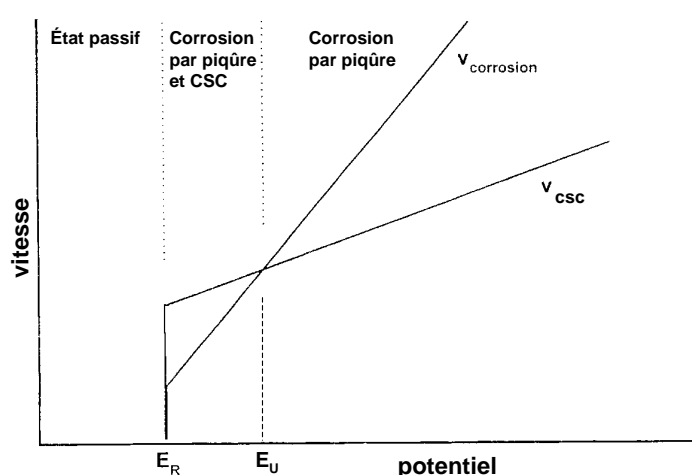


FIG. 1.17: Vitesses de corrosion montrant l'apparition de CSC de type B mesurées sur une gamme de potentiels [120].

(notamment par Ni) [121,122]. Si la CSC se produit par dissolution en solution chlorurée, c'est de manière triviale : les cinétiques de piqure intergranulaire sont augmentées par l'ouverture de la fissure, qui réduit la résistance ohmique (plus de film passif localement). Le modèle de clivage induit par rupture de film est applicable parfois : le désalliage par ségrégation de Ni dans le métal à l'interface métal/oxyde a été observé sur les bords de fissure [122] et la dépendance de la CSC par rapport à la teneur en Ni a été démontrée. Néanmoins, de manière générale, les aciers austénitiques se fissurent quasiment uniquement à partir de sites de corrosion localisée, ce qui rend la modélisation plus difficile que dans le cas de désalliage généralisé sur toute la surface de l'acier. La CSC des aciers austénitiques est généralement amorcée au niveau des piqures de corrosion (surtout à 80 °C).

La corrosion de type A est difficile à observer en milieu aqueux et le type C difficile à définir sur les aciers austénitiques classiques. La CSC de type D ne se produira pas dans les conditions de nos expériences.

1.3.4.2 Les autres modèles de CSC : Magnin, Galvele

Le modèle de Magnin [123,124] Le modèle de CSC de Magnin propose que le mouvement des dislocations en pointe de fissure est gêné par la présence d'obstacles en avant de la pointe de fissure, qui dans le cas idéal pourrait être une barrière de Lomer-Cottrell [125]. La dissolution le long d'une bande de glissement vers l'obstacle conduirait alors à obtenir K_{Ic} au niveau de l'obstacle et à la propagation d'une fissure de clivage le long du plan de glissement vers la pointe de fissure (figure 1.18). Un tel modèle est cohérent avec des études de Dickinson [126,127] sur les surfaces de CSC transgranulaire et permet aussi d'expliquer les effets d'arrachement flou qui se produisent au niveau des lignes d'arrêt, avec propagation temporaire de la fissure de manière ductile suivant des directions différentes (en général selon $110\langle 112 \rangle$) [125].

Le modèle de Galvele Le modèle de mobilité de surface de Galvele [129–131] propose que la fissure croît par diffusion de surface d'atomes métalliques (probablement combinés avec des ions ou molécules issus de l'environnement) depuis la pointe de fissure, très aiguë, vers les parois de la fissure. En d'autres termes, le front de fissure avancerait par capture de lacunes. Un schéma simplifié du modèle de Galvele est présenté figure 1.20.

Cependant, ce modèle, bien qu'assez puissant en matière de prédictions, a de gros défauts : il ne prend pas en compte les contraintes de tension normales au plan de fissure, et il considère la fissure comme un objet monodimensionnel, ce qui n'est pas le cas. Selon Galvele, la dissolution le long des bandes de glissement n'est pas possible, contrairement à ce que montrent les expériences. Ce modèle a donc été amélioré et corrigé par Sieradski et Friedersdorf [132] et permet une bonne estimation de la vitesse de propagation de la fissure.

1.3.5 Corrosion induite par les contraintes résiduelles de surface

Ce type de corrosion n'est pas réellement considéré comme de la corrosion sous contrainte, même s'il rassemble tous les aspects de la CSC : nécessité d'une contrainte, formation de piqures, lieu d'initiation possible de fissures. La corrosion amorcée par des contraintes résiduelles peut

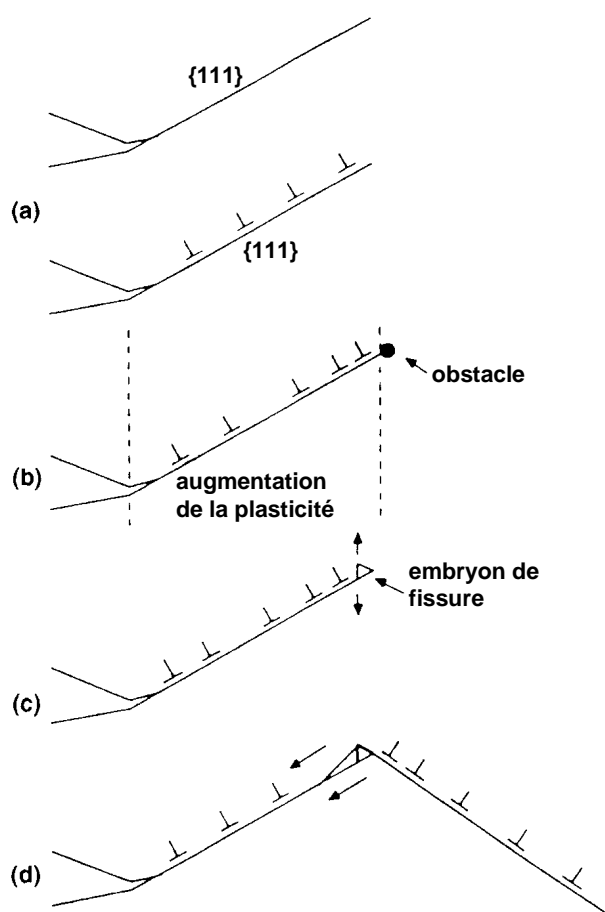


FIG. 1.18: Modèle de Magnin de la CSC [123, 124].

en effet être une explication fort plausible à l'initiation des fissures en CSC. Les études dans ce domaine sont relativement récentes et donc encore peu nombreuses.

Vignal *et al.* ont montré par mesure d'impédance sur des échantillons de 316L, austénitiques, que les propriétés électroniques des films passifs (semi-conducteur) formés en présence d'un champ de contraintes élastiques sont modifiées de manière significative [133]. Le film passif est alors formé sur un acier contraint et vieilli en solution avant de tester sa résistance à la corrosion (temps avant piqure). La figure 1.21 rend compte des résultats obtenus. Trois domaines ont été définis expérimentalement : pour des contraintes élastiques inférieures à 20 % de $R_{p0,2}$, aucun changement n'a été observé et le film passif est aussi protecteur qu'en l'absence de contraintes élastiques. Entre 20 et 70 % de $R_{p0,2}$ on trouve une plus grande densité de donneurs et d'accepteurs. Au-dessus de 70 % de $R_{p0,2}$, dans un domaine où la microplasticité est visible, le film passif est grandement dopé et la capacité différentielle diminue de manière marquée. En même temps, la barrière de potentiel à l'interface film passif/solution reste inchangée. Cela signifie qu'au dessus de 30 % de $R_{p0,2}$, le transport de charges dans le film passif est augmenté alors que les cinétiques de transfert de charge à l'interface restent constantes, ce qui provoque une augmentation de la

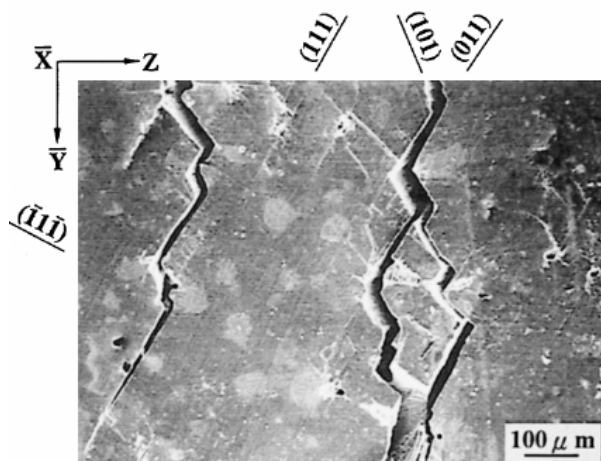


FIG. 1.19: Fissures orientées et lignes de glissement après un test de CSC à 160 MPa pendant 188,4 ks en solution H_2SO_4 2,5 M et NaCl 0,4 M. Cliché MEB : Uchida *et al.* [128].

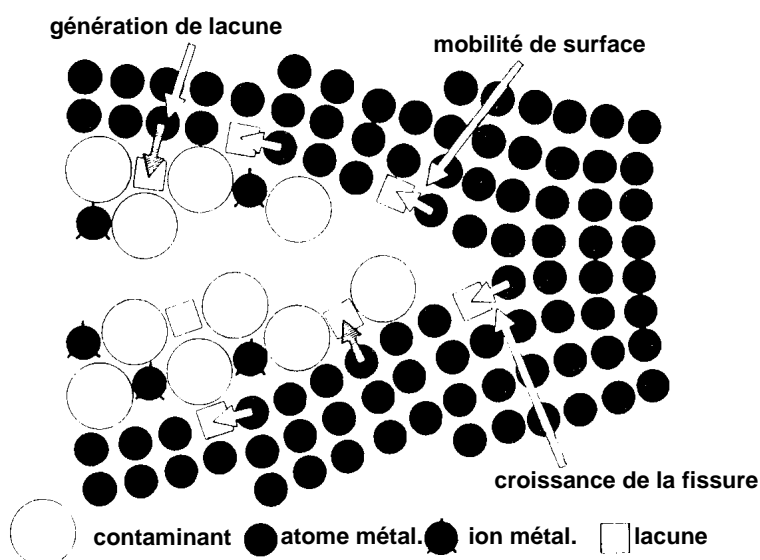


FIG. 1.20: Modèle de la mobilité de surface de Galvele pour la CSC [129].

susceptibilité de piqûration de la surface (figure 1.21).

Lors de cette étude, seules les contraintes élastiques en tension ont été testées. D'autres études se sont attachées à l'influence des contraintes élastiques de compression. On montre que les contraintes en compression sont plutôt bénéfiques pour la résistance à la corrosion [134] à potentiel libre et que la couche interne du film passif (film d'oxyde) est bien plus sensible aux sollicitations mécaniques que la couche externe (hydroxydes). Une étude réalisée sur un acier duplex a montré que les piqûres s'initient essentiellement dans l'austénite, dont la susceptibilité de piqûration a été étudiée en fonction de la contrainte appliquée. En deçà de 34 % de $R_{p0,2}$, les contraintes de surface sont considérées comme encore négatives (compression) et aucune initiation

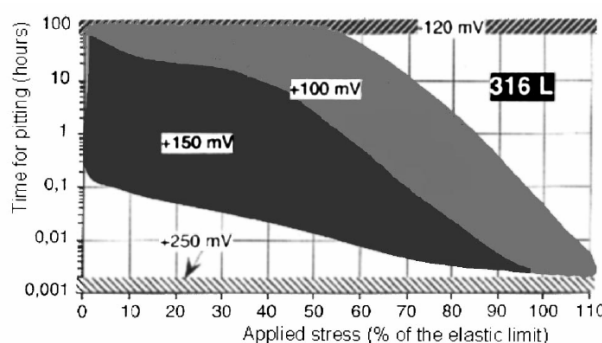


FIG. 1.21: Temps avant piqure en fonction de la contrainte appliquée avant (% de $R_{p0,2}$) [133].

de piqure n'a été observée. Entre 34 et 54 %, les contraintes deviennent positives (tension) et on observe des temps de piquuration assez disparates (entre 1 et 58 heures). Au dessus de 54 %, on atteint le domaine de micro-plasticité (changements irréversibles) et le temps de piqure diminue fortement en passant à 0,02 - 0,32 heures. Cependant, le paramètre déterminant dans la localisation de la piqure en fonction des contraintes résiduelles semble être le gradient de contraintes. En effet, il a été constaté que pour des gradients de contraintes de surface inférieurs à $15 \text{ MPa}/\mu\text{m}$, aucune piqure ne s'initie dans les conditions des expériences et sur un délais de 15 minutes. Par contre, pour des gradients de contraintes plus élevés, on constate l'apparition de piqures métastables et stables [135].

Ces résultats vont dans le même sens que les observations précédentes réalisées par Li *et al.* sur des surfaces de cuivre [136]. Ils ont mesuré le travail de sortie des électrons ainsi que la susceptibilité à la corrosion de surfaces soumises à différentes contraintes, positives ou négatives. Il en ressort que le travail de sortie WF ("WF" pour Work Function) diminue avec l'augmentation des contraintes plastiques, faisant diminuer le potentiel de corrosion libre (potentiel libre). Cependant, la susceptibilité de piqure augmente avec la contrainte plastique, alors que WF et le potentiel libre finissent par se stabiliser autour d'une valeur. Le fait que la probabilité de piqure ne se stabilise pas elle aussi peut s'expliquer simplement : plus la contrainte augmente, plus la densité de dislocations augmente. Cette grande densité de dislocations peut fournir plus de sites où les électrons seront actifs, donc conduisant à une augmentation du taux de piqures.

1.3.6 Conclusions concernant la corrosion sous contrainte

La corrosion sous contrainte a largement été étudiée au cours des 20 dernières années. On distingue deux étapes principales régissant la propagation des fissures de corrosion dans les matériaux tels que les aciers inoxydables austénitiques. La première est la nucléation de la fissure. Si la surface initiale est dépourvue de fissure préexistante, la nucléation de fissure est favorisée en présence de chlorures et au niveau de piqures, de défauts chimiques comme les précipités de carbure de chrome, ou d'inclusions dont la cohérence avec la matrice peut être affectée suite aux traitements thermo-mécaniques utilisés lors de l'élaboration des alliages ou des tôles industrielles. Cette phase de nucléation peut être aussi initiée par la présence de contraintes résiduelles en sur-

face du matériau, réparties de manière inhomogène sur la surface. Ces hétérogénéités, créant des gradients de contraintes superficielles élastiques, semblent favoriser l'apparition de piqûres, et sont donc probablement initiatrices de la fissuration en CSC. Les mécanismes d'initiation restent assez incompris lorsqu'ils ne font pas appel à des défauts chimiques dont les propriétés électrochimiques et physiques peuvent différer de celles de la matrice. La deuxième étape, la propagation de la fissure, est un phénomène très facilement étudiable avec les techniques classiques (MEB, MET...) et les mécanismes de propagation sont déterminés à partir des faciès de rupture. À l'heure actuelle, très peu d'études ont été menées sur la phase de nucléation de fissures de corrosion sous contrainte avec les techniques modernes que représentent les microscopies à sondes locales.

1.4 Discussion sur l'apport des techniques à sonde locale

Jusqu'à présent, les processus de corrosion ont été étudiés avec des moyens électrochimiques, des techniques d'analyse de surface et spectroscopiques, qui ne donnent cependant qu'une information intégrée sur la totalité de la surface (grande aire d'environ 1 mm^2) des processus électrochimiques se produisant à l'interface liquide/solide. Depuis le développement des techniques électrochimiques locales (SVET - technique de l'électrode vibrante à balayage, micro-cellule électrochimique et sonde de Kelvin) avec diverses résolutions latérales, et l'avènement des microscopies en champ proche (STM et AFM essentiellement) dans la science de la corrosion, des études concernant des processus locaux (*in situ*) peuvent être menées à des échelles submicroniques. Combiner les mesures électrochimiques et d'analyse de surface conventionnelles avec ces techniques locales permet de traiter la corrosion comme un phénomène local et contribue à une meilleure compréhension des processus.

Comme nous l'avons vu au début de ce chapitre, l'AFM et la STM utilisée à résolution atomique ont permis de confirmer les informations cristallographiques concernant la structure des films passifs sur des aciers inoxydables, en visualisant l'extrême surface des échantillons. Ces microscopies à sonde locale étant relativement récentes, de nombreux domaines de la corrosion n'ont pas encore été abordés sous cet angle. Par contre, elles ont permis aux chercheurs d'effectuer de nombreuses études *in situ* en milieu corrosif plus ou moins agressif sur des points encore assez obscurs et faciles à observer par AFM ou STM aux échelles submicroniques : un grand intérêt a été porté aux inclusions de MnS dans les aciers austénitiques et sur les précipités de carbure de chrome impliqués dans l'initiation de piqûres de corrosion. D'autres études ont été menées sur la phase de propagation de fissures de corrosion sous contrainte et sur l'influence de contraintes sur l'amorçage de ces fissures. Les principaux résultats obtenus sur ces sujets sont rassemblés et discutés dans cette section.

1.4.1 Corrosion par piqûres au niveau des inclusions de MnS

Les premières investigations *in situ* par des techniques de sonde locale ont été menées par Rynders *et al.* en 1994 sur des inclusions riches en soufre dans un acier de type 304. Ils mettent en évidence l'accumulation de produits de corrosion autour de l'inclusion, probablement des

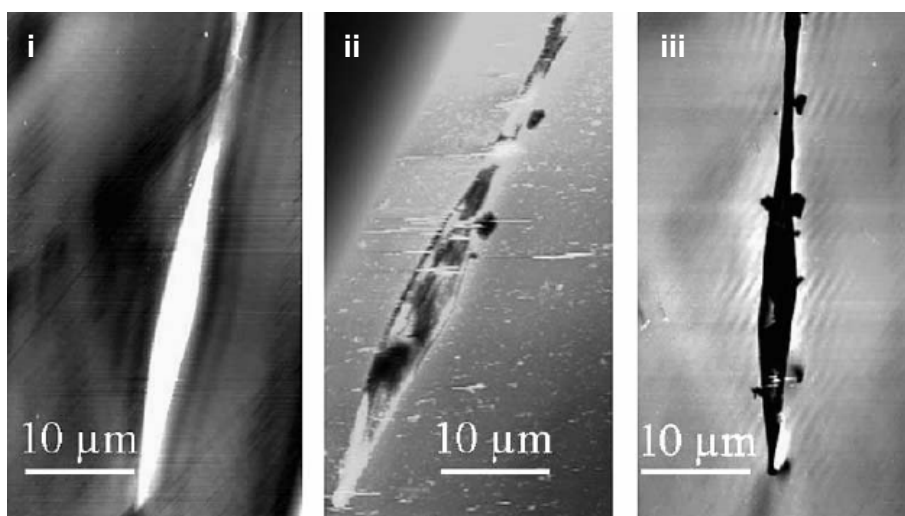
précipités de sulfures, mais aucune piqûre n'est révélée après une polarisation anodique. Cette absence de piqûre peut être due au fait que l'AFM étant utilisé en mode contact (cf chapitre 2), la pointe interagit avec la surface et modifie localement les conditions nécessaires à la formation de piqûres [137]. Cette réflexion à propos de l'interaction entre le mode d'observation (la pointe de l'AFM ou du STM) et la surface ou la solution est cruciale pour l'analyse des images obtenues. En effet, contrairement aux techniques conventionnelles permettant l'observation *in situ* de surfaces en solution (microscopie optique), ces microscopies à sonde locale qui balayent une pointe très proche de la surface (voire qui frotte sur la surface) peuvent jouer un rôle non négligeable sur les paramètres locaux : film passif, mouvement du liquide renouvelant les espèces...

Une étude plus récente menée sur des inclusions de MnS, observées par AFM et SVET a montré que les piqûres se déclenchent au bord de l'inclusion à l'interface inclusion/matrice, ce qui confirme les observations antérieures. De plus, après enlèvement des produits de corrosion par ultra-sonication, la présence de micro-piqûres a été remarquée, non plus à l'interface matrice/inclusion, mais dans la matrice austénitique elle-même (cf figure 1.22.a). La SVET, utilisée pour cartographier la distribution de courant au dessus d'une inclusion activée par micro-injection de solution 1 M HCl et sous contrôle potentiostatique (0 mV/ECS), a révélé des zones anodiques autour de l'inclusion, alors que l'inclusion elle-même était polarisée cathodiquement (figure 1.22.b). Le courant anodique a été attribué à une activation du métal environnant due à des dépôts de sulfure formés pendant la dissolution électrochimique du MnS [138].

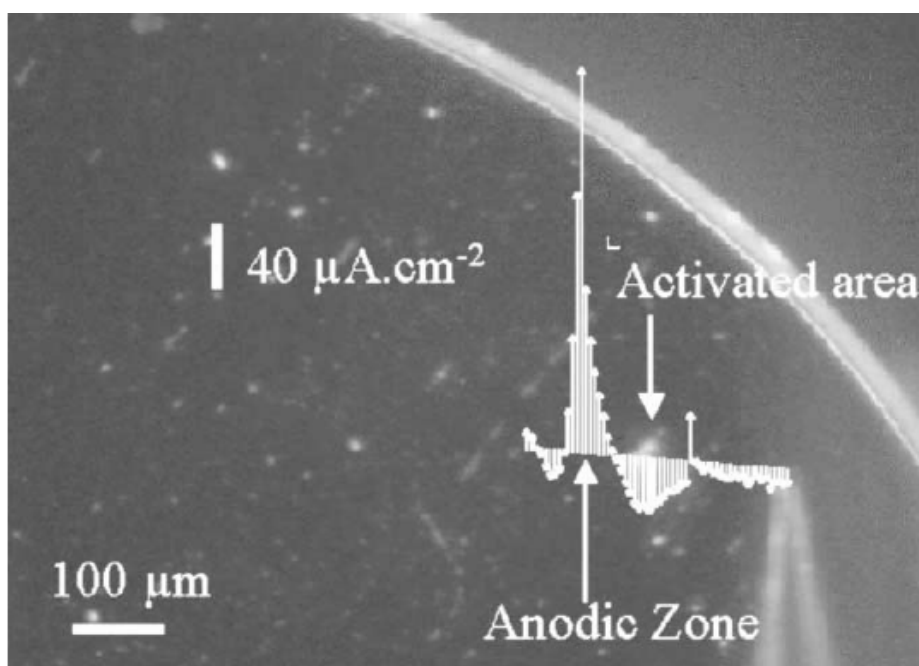
La SVET ici apporte l'information sur la localisation des courants anodiques et cathodiques au niveau des inclusions, paramètre non mesurable auparavant, qui nous renseigne sur les lieux de corrosion (anodique) et les lieux de passivité relative (cathodique). L'AFM donne en plus une information topographique, sur les produits de corrosion et l'apparition de piqûres de très petite taille. Une autre approche des phénomènes de corrosion autour des inclusions de MnS consiste à étudier le système en solution à potentiel libre et à mesurer le courant par SVET au dessus de l'inclusion et de la matrice afin de déterminer les couplages galvaniques qui peuvent apparaître entre eux [139]. L'utilisation de la SVET, combinée à une micro-cellule électrochimique (goutte au bout d'un capillaire) permet d'explorer le comportement électrochimique d'objets de petite taille sur la surface, provoquer des piqûres par exemple, ou dissoudre partiellement des inclusions de MnS et observer la réponse électrochimique d'objets de composition pas toujours connue précisément, et le tout en solution *in situ* [140, 141].

1.4.2 Autre exemple : corrosion au niveau des précipités de carbures chrome

L'équipe de Reynaud-Laporte a utilisé dès 1997 l'AFM *in situ* en solution corrosive sous potentiel contrôlé pour étudier l'évolution topographique de la surface d'un acier inoxydable (martensitique) au voisinage de précipités de carbures de chrome et d'inclusions d'oxyde (parfois mélangés). L'évolution de la surface au niveau des précipités sur la figure 1.23 montre qu'en fait les étapes de formation de piqûres au niveau de carbures de chrome ne se produit pas tout à fait comme prévu : dans un premier temps, lors de l'augmentation du potentiel, la surface ne change pas de morphologie. Puis, comme le potentiel augmente et dépasse une certaine valeur, il se forme comme un monticule juste au dessus des carbures, dont la hauteur croît si le potentiel



(a) Images AFM d'une inclusion de MnS : (i) avant activation avec 1 M HCl, (ii) après activation avec 1 M HCl et rinçage à l'eau distillée et (iii) comme (ii) mais après rinçage aux ultra-sons [138].



(b) Courant normal mesuré par SVET à la surface 30 s après injection de 1 M HCl sur une inclusion de MnS [138].

FIG. 1.22: Illustration de l'utilisation de deux techniques à sonde locale pour comprendre les mécanismes d'initiation de corrosion au niveau des inclusions de MnS.

est maintenu constant, sans jamais s'étendre au delà du périmètre imposé par la taille du carbure de chrome sur la surface (cf figure 1.23 b,c et d). Ensuite, si le potentiel est suffisamment élevé, le monticule disparaît pour laisser place à un trou (piqûre), sans doute révélé par le balayage dû à la pointe (figure 1.23 e et f). D'après la littérature, ces monticules seraient effectivement des produits de corrosion, mais ne seraient pas dus à la dissolution complète des carbures de chrome. En effet, la soudaineté du départ des précipités de la surface évoque plutôt une dissolution préférentielle au niveau de l'interface précipité/matrice, avec redéposition des produits de corrosion sur les précipités, plus cathodiques. Le précipité, peu à peu, se désolidarise de la matrice et est détaché lors du balayage par la pointe. Cette observation est confirmée par Williford *et al.* dans son étude de la corrosion au niveau des carbures de chrome ségrégés aux joints de grains par traitement thermique d'un 304. Ses images AFM (figure 1.24) montrent clairement que la solution corrosive a attaqué et dissout le matériau au niveau du joint de grain, mais pas les carbures de chrome, du moins pas au début de la corrosion. En réalité, les zones à se dissoudre en premier sont les zones appauvries en chrome (qui s'est accumulé sous forme de carbures), donc moins protégées de la corrosion. Cette morphologie d'interface aux joints de grains pourra par la suite, on le conçoit bien, être une explication rationnelle du passage d'une fissure, cisillant les carbures (moins coûteux en énergie que de désolidariser deux grains) dans le cas d'une corrosion intergranulaire [23].

Ces observations *in situ* ont permis de confirmer et compléter les théories de croissance et de développement des piquûres au niveau des carbures de chrome et des inclusions classiques de MnS.

1.4.3 Utilisation des sondes locales en corrosion sous contrainte

L'examen par STM de la densité électronique sur une surface d'acier 304 polycristallin a montré une différence de comportement électrique au niveau des joints de grains, due probablement à des différences de composition chimique (précipités de carbures par exemple). Un autre effet est certainement dû à la présence d'empilements de dislocations aux abords des joints de grains, dont la densité varie avec la désorientation entre les grains concernés. Ces empilements de dislocations créent des champs de contraintes non négligeables qui peuvent amener une rupture de film passif [142]. La figure 1.25 montre une étude menée par AFM et SKPFM (Scanning Kelvin Probe Force Microscope) sur du magnésium métallique et révèle de manière non ambiguë les différences de travail de sortie en fonction des grains, donc de leur orientation par rapport à la sonde [24]. Ceci pourrait jouer un rôle déterminant sur l'ordre d'attaque de la corrosion parmi les grains, si compétition il y avait.

Une autre importante étude réalisée avec des sondes locales en corrosion sous contrainte (sans parler des études de Vignal *et al.* mentionnées plus haut, qui faisaient appel à la technique de la micro-cellule électrochimique) traite des inclusions de MnS. Suter [143] compare les effets électrochimiques locaux au niveau des inclusions de MnS en fonction de la contrainte (figure 1.26), à l'aide d'une micro-cellule électrochimique et d'un AFM. Cette étude a permis de montrer l'influence des contraintes sur la potentialité de l'inclusion de MnS à se dissoudre (plus bas en potentiel si sous contrainte) et l'influence de la forme des inclusions : si elles sont profondes,

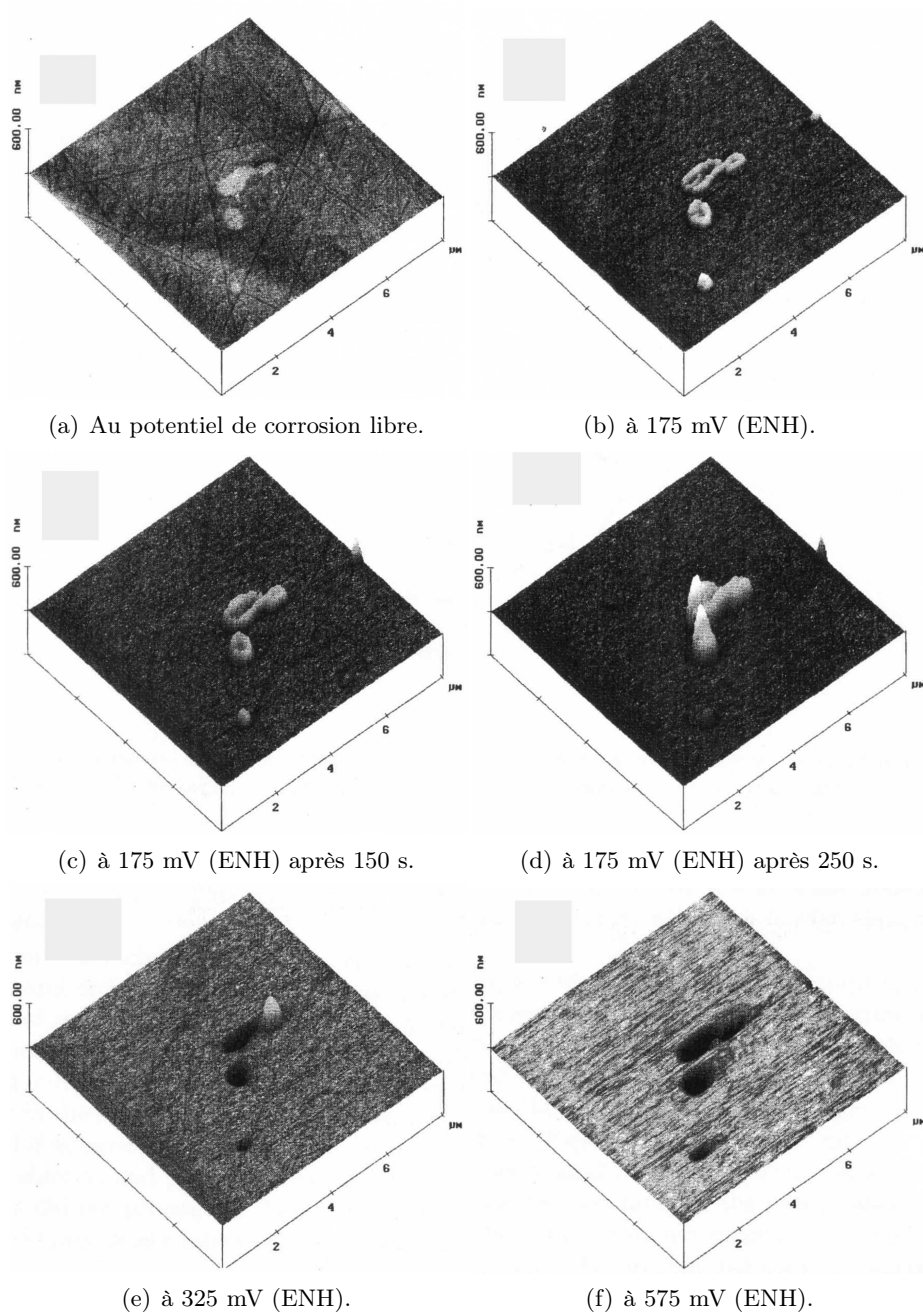
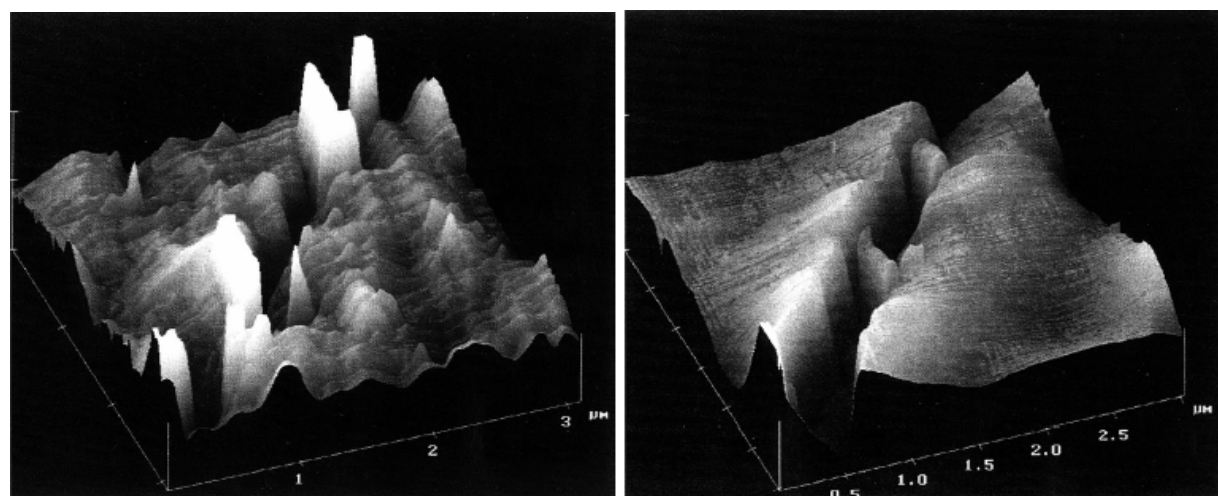


FIG. 1.23: Séquence d'images en AFM électrochimique en solution Sternios d'un acier martensitique Z30C13 en fonction du potentiel au niveau de précipités de carbures de chrome [22].



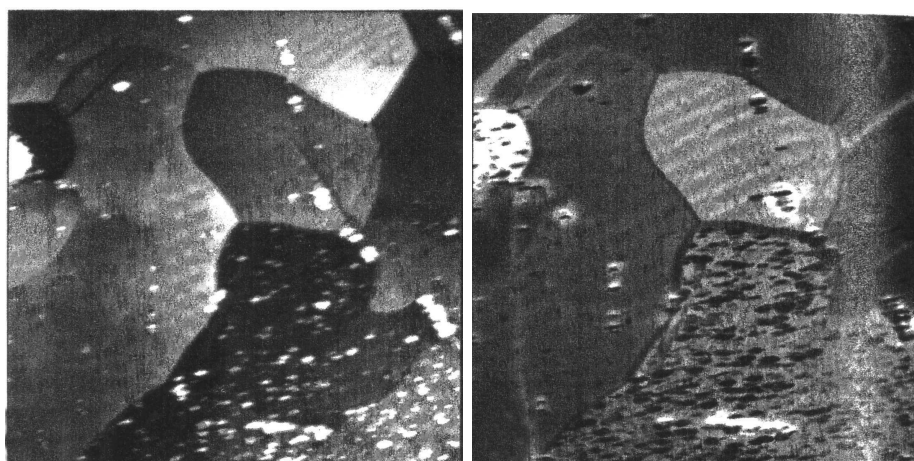
(a) Première étape de l'attaque du joint de grain : entre les précipités de $Cr_{23}C_6$, qui apparaissent en blanc ici.

(b) Seconde étape : les précipités se dissolvent.

FIG. 1.24: Images AFM *in situ* des premières étapes d'attaque au niveau du joint de grain par une solution d'acide oxalique à 1 %. L'acier utilisé est un 304 sensibilisé. D'après [23]

le développement de piqûres stables est observé quel que soit l'état d'excitation mécanique du système. Par contre, pour des inclusions peu profondes et étendues sur la surface, la présence ou non de contraintes change tout : sans contrainte, seules des piqûres métastables apparaissent alors que sous contrainte, des piqûres stables se développent et perforent la surface. Donc en présence de contraintes, on peut supposer que le premier événement créant une micro-piqûre conduit à une piqûre stable [143].

À l'heure actuelle, seules ces quelques dizaines d'études ont été effectuées sur la corrosion des aciers inoxydables austénitiques, voire duplex austéno-ferritiques, à l'aide de sondes locales pour les avantages mentionnés dans cette section. À savoir : les données topographiques à l'échelle nanométrique, voire atomique, la détection de défauts submicroniques en largeur et nanométriques en hauteur. Ces techniques ont l'énorme avantage de pouvoir être conduites *in situ* dans divers milieux : à l'air ou à l'interface liquide/solide sur des matériaux conducteurs pour la STM et sur tous les types de matériaux pour l'AFM. Outre les informations topographique à petite échelle, ces techniques nous renseignent sur certaines propriétés locales du matériau : densité électronique pour la STM, hétérogénéité chimique pour l'AFM en enregistrant le signal de friction, travail de sortie local des électrons pour le SKPFM, localisation de charges électriques avec l'EFM... Les techniques non conventionnelles d'analyse électrochimique, développées récemment, ont pour ambition de cartographier les propriétés électrochimiques de la surface (à résolution moindre que STM et AFM) et permettent de caractériser *in situ* le comportement électrochimique d'inclusions ou de précipités, donnant des informations complémentaires aux modèles proposés dans les décennies précédentes. La technique de la micro-cellule électrochimique, notamment est très utile pour effectuer localement des courbes intensité/potentiel au dessus d'hétérogénéités, en solution,



(a) Image AFM en topographie. Échelle de gris : 800 nm. (b) Distribution de différence de potentiels voltaïques. Échelle de gris : 0,5 V.

FIG. 1.25: Images AFM et SKPFM d'une surface $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ de magnésium polycristallin [24]

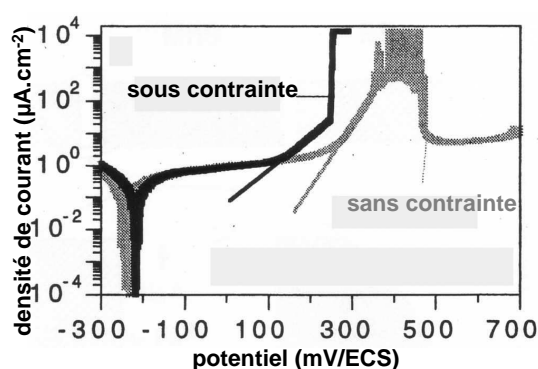


FIG. 1.26: Détermination du potentiel de déclenchement de la dissolution en fonction de la contrainte, avec une micro-cellule électrochimique [143].

et quelques minutes après, au dessus de la matrice. La SVET elle aussi permet de cartographier les potentiels de surface ou les courants de surface en présence d'une solution corrosive avec ou sans potentiel imposé. Le recueil de telles informations permet de mieux comprendre les phénomènes de couplages électriques locaux, notamment autour de précipités ou d'inclusions. Ces techniques, en tant que complément des techniques traditionnelles d'étude de la corrosion, permettent enfin un renouveau de l'étude de la corrosion en général. La liaison mésoscopique des phénomènes faisant le lien entre la théorie à l'échelle du nanomètre et les observations macroscopiques (RRDE, i/E , impédance, MEB, microscopie optique...), semble pour les théoriciens être la clé de la compréhension des phénomènes de corrosion localisée et est pour l'instant assurée par ces techniques à sonde locale, qui malheureusement ont des limites.

1.4.4 Limites des techniques à sondes locales

Williford *et al.* mentionne en 2000 la difficulté d'imager les piqûres de corrosion à l'aide d'un microscope à force atomique, et reproche à la technique le faible rendement entre le nombre d'expériences réalisées et celles ayant conduit à l'observation, même de mauvaise qualité, de la formation ou du développement de piqûres de corrosion. En effet, au vu des dimensions observées et de l'impossibilité de zoomer et dézoomer à loisir comme sur les microscopes électroniques, il s'avère difficile d'être là où il faut quand il faut pour espérer observer les premiers stades de développement de la corrosion localisée, sans parler des problèmes de dérive dus aux piézo-électriques lors des changements de zone d'observation [23]. Ce constat est général et constitue l'inconvénient majeur des techniques de sondes locales de haute résolution comme la STM et l'AFM, qui ne peuvent balayer au maximum que des surfaces de l'ordre de $100 \times 100 \mu m^2$. Leurs avantages concernant l'acuité des informations obtenues à des dimensions nanométriques se transforment alors en inconvénients. Il est contraignant de visualiser plusieurs zones de la surface pour s'assurer de la validité statistique des informations recueillies. Un adage courant dans le monde des microscopies à sonde locale illustre ce propos sous un autre angle : à l'inverse, "on peut toujours s'assurer que les expériences sont reproductibles mais la durée qui sépare la première constatation de la seconde est indéterminée".

Un autre inconvénient majeur de telles techniques est dû au fait qu'elles interagissent avec la surface, certes moins qu'un bombardement ionique, et les informations recueillies peuvent être faussées. De fait, le balayage de la pointe en contact avec la surface peut la nettoyer autant que favoriser sa dissolution ou agiter suffisamment le milieu localement pour inhiber certaines réactions. Ainsi, il est fort probable qu'en souhaitant observer un phénomène, il se produise en dehors de la zone balayée à causes des fortes interactions pointe-surface. Il faudra par ailleurs être très vigilant dans l'interprétation des images, AFM et STM car l'état de la pointe elle-même joue un rôle prépondérant sur la véracité des informations collectées. Une pointe abîmée peut produire des motifs fantômes sur l'image de données, ou atténuer les reliefs par exemple. Il faudra donc être vigilant à la qualité de la pointe et à la force exercée par celle-ci sur la surface.

1.5 Objectifs

La grande majorité des études les plus récentes réalisées à l'aide de sondes locales traitent de l'influence de défauts chimiques sur la corrosion localisée, essentiellement les inclusions de MnS et les précipités de carbure de chrome. Ces objets microscopiques sont assez faciles à repérer sur une surface correctement préparée, même avec un AFM. De fait, par traitement thermique, il est possible de faire ségréger les carbures aux joints de grains et par là ils deviennent accessibles à l'expérimentateur. De la même manière, en jouant sur la composition de l'alliage, la concentration surfacique d'inclusions de MnS peut être déterminée. Cependant, ces études ne répondent pas à la question qui intrigue de nombreux "corrosionnistes" depuis de nombreuses années : comment expliquer aux échelles submicroniques la formation de piqûres en l'absence de telles impuretés de nature chimique ? En effet, les microscopies à sonde locales, de par leur excellente résolution verticale, peuvent apporter des informations encore inédites en matière d'initiation de piqûres :

on peut se demander si les piqûres ne s'initieraient pas alors à partir de défauts moins flagrants, telles des aspérités nanométriques sur la surface, des défauts cristallins ou pourquoi pas des inclusions chimiques de très faible taille.

Par ailleurs, l'avantage majeur de l'AFM est de pouvoir imager une surface en solution conductrice, on peut donc se demander si cette technique ne permettrait pas de suivre le développement et les cinétiques de croissance des piqûres à des échelles bien inférieures à celles étudiées jusqu'à présent. En effet, les lois cinétiques proposées à partir de constatations micro-métriques s'appliquent-elles aussi pour les stades initiaux de propagation des piqûres, à l'échelle nanométrique? L'acuité de la technique nous promet de pouvoir réaliser des mesures en milieu quasi réel (par exemple solution aqueuse de NaCl dilué) sur des durées à l'échelle du laboratoire (quelques jours) et ainsi considérer le comportement du matériau dans l'environnement qui lui est destiné, généralement moins agressif que HCl ou $MgCl_2$ bouillant...

Ensuite, aucune étude en corrosion sous contrainte mettant en jeu un AFM *in situ* n'a encore été menée sur des aciers inoxydables dépourvus d'inclusions ou défauts chimiques quelconques. La résolution de l'AFM peut permettre de localiser, en ayant une bonne connaissance du comportement mécanique du matériau, les zones de rupture du film passif. Ces ruptures de film peuvent être favorisées par une contrainte extérieure appliquée à l'échantillon et il devient envisageable d'espérer observer les premiers stades de formation de fissures de corrosion au niveau des marches de glissement ou de fortes concentration de contraintes. Bien sûr, l'étude se faisant en surface sur des échantillons non pré-fissurés, il est hors de question d'étudier la propagation des fissures, qui se fait vers l'intérieur du matériau, mais plutôt d'observer les premières étapes de fissuration et relier le lieu d'initiation à une perturbation/fragilisation locale de l'état de surface.

Nos objectifs sont donc triples : essayer de relier les sites d'initiation de piqûres de corrosion à des défauts de surface lorsqu'elles ne s'initient pas au niveau d'objets inclus dans le matériau ; observer les premiers stades de nucléation et de croissance des piqûres de corrosion, *in situ* en solution aqueuse chlorurée peu concentrée ; mettre en évidence la formation de fissures de corrosion aux échelles submicroniques, par suivi *in situ* de la surface sous contrainte.

Chapitre 2

Dispositifs expérimentaux

La technique d'observation des premiers stades de la corrosion d'un matériau doit satisfaire trois critères majeurs : 1) avoir la capacité de travailler *in situ* pour observer les évolutions de la surface au cours du temps, sans interrompre le processus de corrosion, 2) être capable de détecter des défauts nanométriques de la surface qui pourraient être dus à l'amorce de la corrosion et 3) être non destructive. La technique actuelle permettant de réunir ces trois critères est la microscopie en champ proche, et plus particulièrement la Microscopie à Force Atomique (AFM). Afin de finaliser l'étude *in situ* et de contrôler le maximum de paramètres en ce qui concerne la corrosion sous contrainte, un montage original a été développé au laboratoire. Ce montage permet pour la première fois de suivre *in situ* la corrosion à des échelles submicroniques, sous potentiel électrochimique contrôlé et pour des valeurs de contrainte maîtrisées. Au cours des expériences en essais mécaniques purs d'abord, en corrosion sous contrainte ensuite, la nécessité d'apporter une information supplémentaire sur l'orientation cristallographique des grains de l'alliage a conduit à l'utilisation de la diffraction des électrons rétro-diffusés (EBSD : Electron Back-Scattered Diffraction), cette technique étant non destructive. Une préparation originale de la surface, ainsi qu'une géométrie nouvelle des éprouvettes utilisées dans ce travail sont des facteurs clé de notre étude. En effet, l'AFM balaye une faible zone de la surface (au maximum $80 \times 80 \mu m^2$) et les informations recueillies doivent être pertinentes par rapport à l'ensemble de la surface.

Dans un premier temps, les principes de fonctionnement du microscope à force atomique seront abordés. Afin de mieux appréhender les résultats de l'analyse cristallographique du matériau polycristallin, une seconde partie sera consacrée à la technique de l'EBSD. Les études concernant le dessin des éprouvettes de traction et la préparation de surface seront présentées ensuite. Finalement, le montage "3 en 1", finalisé par l'assemblage global de l'AFM, d'une cellule électrochimique et de la platine de traction fera l'objet de la quatrième et dernière partie de cette section.

2.1 Le Microscope à Force Atomique (AFM)

Parmi les nombreuses techniques d'analyse des matériaux, un nombre restreint permet une étude *in situ* en solution d'une surface. En effet, les microscopies électroniques (MEB, MEB-FEG, MET) nécessitent la présence de vide, ce qui exclut la possibilité de travailler *in situ* en milieu corrosif. Il en est de même des techniques de caractérisation de surface comme les spectroscopies Auger ou XPS. Restent alors en jeu deux types de microscopies : la microscopie optique, de faible résolution, actuellement supplantée par la puissance de résolution des microscopies dites à sonde locale, notamment la microscopie à effet tunnel (STM : Scanning Tunneling Microscope) et l'AFM. Ces microscopies à sonde locale ont pour principe d'utiliser une pointe très fine pour balayer la surface à très faible distance (quelques nanomètres) ou au contact. Elles fournissent une représentation tridimensionnelle de la surface d'un échantillon avec une résolution pouvant atteindre la résolution atomique. La microscopie à force atomique, mise au point par G. Binnig et ses collaborateurs en 1986 est la petite soeur de la microscopie à effet tunnel développée en 1980 à Zurich et qui a valu à ses inventeurs le prix Nobel de Physique en 1986. STM et AFM mesurent différents types d'interactions entre la pointe et la surface. En STM, la tension appliquée entre la pointe et la surface crée, lorsque celles-ci sont suffisamment proches (un nm), un courant d'électrons tunnel de la pointe vers la surface (ou inversement), qui est mesuré. Cette technique s'applique donc uniquement aux matériaux conducteurs. Dans le cadre de notre étude, le milieu étant conducteur et la surface étant recouverte d'un film passif mauvais conducteur, la STM n'apparaît pas comme l'outil idéal pour effectuer des analyses *in situ*. L'AFM, par contre, autorise l'investigation de matériaux non conducteurs, quel que soit le milieu (liquide, air, vide). Les principes de fonctionnement de l'AFM vont maintenant être détaillés.

2.1.1 Principes et fonctionnement de l'AFM en topographie

L'AFM fonctionne selon un principe conceptuellement simple, illustré par la figure 2.1. Une sonde (pointe) de taille microscopique est approchée de la surface à imager au moyen d'un positionneur de haute précision. Au voisinage de la surface, la sonde est soumise à une force qui dépend de la nature des éléments composant la pointe et la surface. En mesurant cette force à l'aide d'un détecteur adapté, la distance sonde-surface peut être contrôlée à chaque instant. Il suffit que la sonde balaye la surface à l'aide d'un positionneur tout en gardant la force d'interaction constante : la trace x,y,z des déplacements représente une "image" de la surface étudiée. Les résolutions latérale et verticale des images dépendront de la finesse des déplacements du translateur, de la taille de la sonde (rayon de courbure à l'extrémité) et de la sensibilité de la détection de force. Décrivons maintenant plus en détail les éléments de base d'un AFM travaillant à l'air, dans une configuration que nous avons utilisée au cours de ce travail.

2.1.1.1 Le scanner

Le translateur ou "scanner" est composé d'un matériau piézoélectrique. Il s'agit d'un solide cristallin dont la maille unitaire se déforme sous l'action d'un champ électrique. La déformation (contraction ou expansion) dépend de l'intensité du champ et de sa direction par rapport au

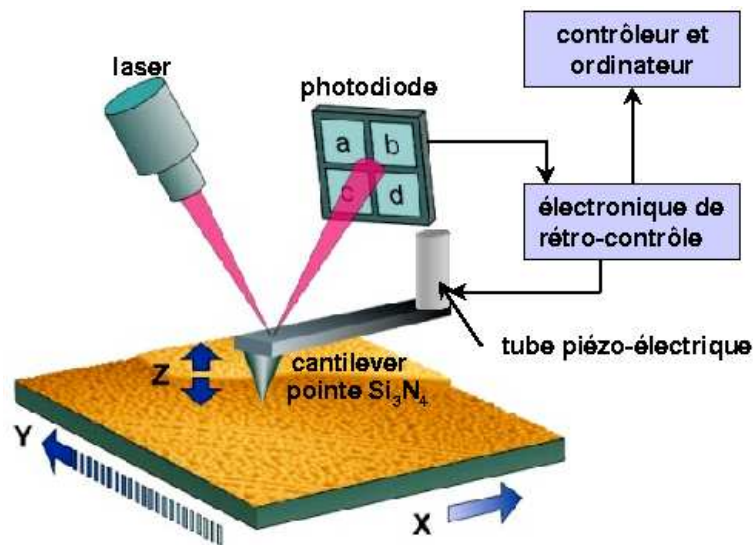


FIG. 2.1: Représentation schématique d'un microscope à force atomique.

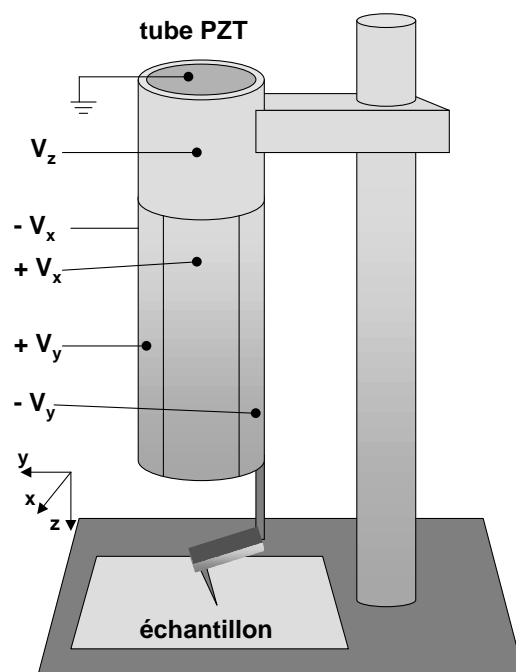


FIG. 2.2: Illustration d'un tube piézoélectrique couramment utilisé dans la composition d'un AFM.

moment du dipôle électrique permanent du solide. Les matériaux aux propriétés piézoélectriques remarquables couramment utilisés pour la fabrication des scanners sont des céramiques à base de titanate de baryum et de plomb. Géométriquement, le scanner se présente sous la forme d'un tube PZT polarisé radialement. Sur la partie interne et externe du tube sont évaporées deux électrodes métalliques. L'électrode interne sert de référence, et l'externe est divisée en cinq segments, dont quatre disposés radialement. Si l'on applique des tensions symétriques entre deux électrodes opposées, le tube se déforme suivant une direction perpendiculaire à son axe (par exemple X sur la figure 2.2). Le deuxième couple d'électrodes permet un mouvement analogue dans la direction orthogonale Y. En réalité, l'extrémité libre du tube bouge approximativement sur une sphère. Le déplacement en Z s'obtient par application d'une tension à la cinquième électrode externe. L'avantage de cette géométrie est sa compacité. Les principaux défauts des piézoélectriques sont la non linéarité du déplacement, l'hystérésis et la dérive thermique, qui introduisent des distorsions dans les images.

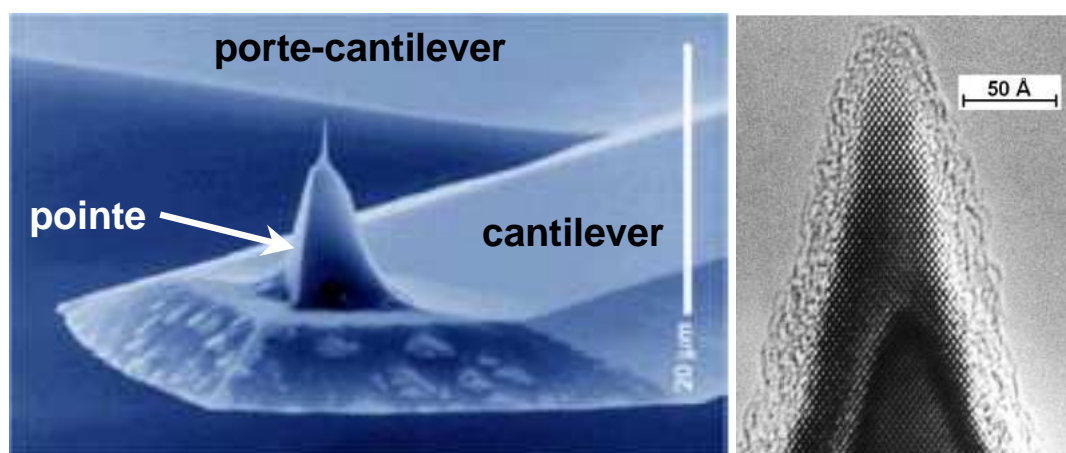
Venons-en maintenant au composant le plus critique d'un AFM, c'est-à-dire l'élément sensible aux forces de surface.

2.1.1.2 La pointe

Dans sa version originale [20] et dans la plupart des versions actuelles, la sonde est une pointe très fine intégrée ou collée à l'extrémité libre d'un levier (ou cantilever, figure 2.3). La force F résultante sur l'apex de la pointe provoque une déflexion z du levier. La mesure de z par un capteur de déflexion donne la force par la loi de Hooke, $F = kz$. Typiquement, la longueur du cantilever est comprise entre 100 et 200 μm , le rayon de courbure de l'apex de la pointe est d'environ 10 nm et la raideur k comprise entre 0,012 et 3 $N.m^{-1}$. Les leviers sont sculptés sous forme de barres rectangulaires ou triangulaires (cf figure 2.3). Le matériau utilisé pour les pointes est généralement du silicium ou du nitrure de silicium. Passons maintenant au système de détection de la déflexion du cantilever.

2.1.1.3 Détection de la déflexion

La technique originelle [20] était basée sur la mesure du courant tunnel circulant entre une pointe métallique et la partie supérieure d'un levier conducteur. La méthode la plus répandue actuellement, grâce à sa simplicité de mise en oeuvre et ses performances, est celle de déflexion d'un faisceau laser (voir figure 2.1). Le faisceau émis par une diode laser de faible puissance (1 mW) est focalisé sur l'extrémité libre du levier, qui le réfléchit vers une photodiode à quatre cadrants. En l'absence d'interaction, le chemin optique est réglé de façon que le spot laser soit réparti également sur les quatre éléments a, b, c et d. La puissance recueillie par la photodiode est alors nulle ($P = P_a + P_b - (P_c + P_d)$). Si une force F normale à la surface agit sur l'extrémité du levier, celui-ci se courbe d'un certain angle α et le faisceau laser sur la photodiode sera dévié verticalement d'un angle 2α . Alors, la puissance mesurée par la photodiode n'est plus nulle et un courant est mesuré, converti en tension par un amplificateur. La sensibilité est la meilleure pour des faisceaux gaussiens focalisés sur l'extrémité du levier.



(a) Image MEB d'une pointe de silicium ultra fine sur son levier [144]. (b) Image HRTEM de l'apex d'une pointe de silicium [145].

FIG. 2.3: Images de pointes de silicium pour Microscope à Force Atomique.

Pratiquement, cette sensibilité est limitée par plusieurs sources de bruit, dont les principales sont le bruit thermique du levier, le bruit en courant des photodiodes et les fluctuations de l'intensité de la diode laser à cause des émissions spontanées. Le bruit dominant dans des conditions expérimentales typiques est le bruit thermique du cantilever.

2.1.1.4 Boucle de régulation et imagerie

Prenons le cas d'un balayage de la pointe au dessus de la surface à force constante. L'utilisateur fixe une valeur de la déviation du faisceau laser sur les photodiodes ("force setpoint") qu'il désire maintenir constante entre la pointe et la surface au cours du balayage de cette dernière. Le balayage est assuré par le tube piézoélectrique X,Y, point par point, puis ligne par ligne (en général 512 points par ligne) avec une course maximale selon X comme selon Y de 100 μm . Une boucle de régulation ajuste à chaque point la tension appliquée au piézoélectrique Z de sorte que la déviation reste constante et égale à la valeur fixée (la course verticale maximale du piézoélectrique selon Z est de 8 μm). Cette tension est convertie en hauteur (fonction des propriétés du PZT) par l'interface électronique et le logiciel d'exploitation la code en niveaux de gris ou de couleur pour former une cartographie tridimensionnelle de la surface. L'image obtenue est donc un profil de la surface à iso-déviations du faisceau laser de la surface (donc dans notre cas, un profil iso-force).

2.1.2 Forces d'interaction

Détaillons maintenant les forces opérantes entre un échantillon microscopique et la pointe AFM. Pour cela, nous traitons la pointe et la surface comme deux milieux continus. L'apex de la pointe est modélisé par une parabole et la surface comme une paroi semi-infinie. Cette approximation est licite lorsqu'on ne s'intéresse pas à des images de résolution atomique. Ce sera

toujours le cas pour nos systèmes. Il nous faut distinguer deux types d'interaction entre la pointe et la surface en fonction de leur rayon d'action d : d'une part les forces à courte portée, qui interviennent lorsque la pointe est en contact avec la surface et d'autre part les forces à longue portée, pertinentes lorsque $d > 10 \text{ \AA}$.

Au contact, la pointe est soumise à des forces répulsives de coeur dur, qui agissent à courte distance ($d < 1 \text{ \AA}$). Lorsque la pointe est éloignée de la surface sur des fractions de nanomètre, des interactions à courte portée correspondant aux liaisons chimiques éventuelles entre la pointe et la surface peuvent s'établir.

À plus grande distance de la surface, pouvant s'étendre à la centaine de nanomètres, de nombreuses forces peuvent interagir sur la pointe. Parmi elles, sont à noter les forces attractives de Van der Waals ($d < 5 \text{ nm}$), les forces de capillarité (agissant sur plusieurs dizaines de nanomètres) dues à l'humidité de l'air par exemple, et les forces électrostatiques ou magnétiques, dont l'effet se ressent sur une centaine de nanomètres. La pointe est donc sujette à l'ensemble de ces forces.

Selon le mode de fonctionnement choisi de l'AFM, il sera possible ou non d'isoler ces forces les unes des autres. Le signal recueilli correspondra alors soit à la somme totale des forces, soit à des forces sélectionnées (principe de l'Electrostatic Force Microscope - EFM - dérivé de l'AFM). La figure 2.4 montre une courbe simplifiée représentant la force globale exercée sur la pointe en fonction de sa distance à la surface.

2.1.3 Modes d'utilisation de l'AFM

Pour générer le profil topographique d'une surface ou analyser ses propriétés locales, un AFM peut opérer selon différents régimes dans lesquels une seule ou plusieurs des forces décrites au paragraphe précédent sont mesurées et utilisées. Une image correspond en réalité à une surface de force constante. On distingue deux classes de modes opératoires : statiques et dynamiques. Comme nous avons au cours de ce travail essentiellement utilisé la première, nous nous étendrons plus particulièrement sur celle-ci.

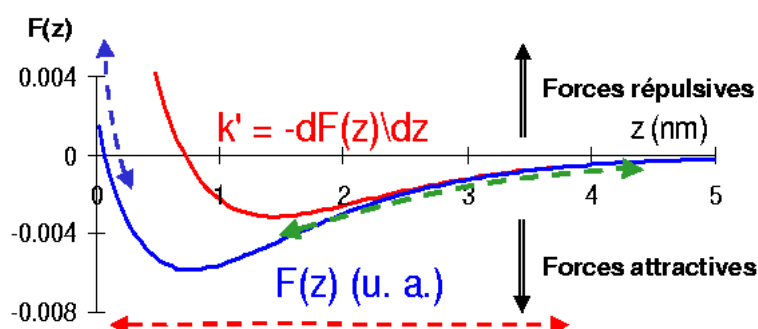


FIG. 2.4: Courbe représentant la force exercée sur la pointe en fonction de la distance pointe-surface. La flèche bleue indique la zone utilisée en mode contact, la rouge la gamme de distances utilisée en mode intermittent ("tapping") et la verte pour le mode non-contact.

2.1.3.1 Modes statiques

Le mode "contact", historiquement le premier réalisé, fait intervenir les forces de contact. L'interaction provoque une déflexion quasi-statique du cantilever selon la loi de Hooke : $F = kd$. De cette manière, des forces répulsives coulombiennes (ionique et de Pauli) ou des forces d'adhésion et capillaires attractives peuvent être mesurées, selon que la déflexion est positive ou négative. L'imagerie en mode contact peut être réalisée de deux façons différentes, à force constante ou à hauteur constante. Dans le premier mode, la boucle de rétroaction asservit le déplacement en z du scanner au cours du balayage pour garder la déflexion constante et égale à la consigne (cf plus haut). La vitesse de balayage est alors limitée par le temps de réaction fini de la boucle ($t \simeq 1 \text{ ms}$). Dans le second mode, le système de rétroaction est désactivé ; la position z du scanner ne varie pas au cours du balayage et la mesure des déflexions du levier par rapport au setpoint donne une image de la topographie de l'échantillon. Ce mode est plus rapide que le précédent mais il s'applique davantage à l'imagerie d'échantillons peu rugueux. Sur la courbe présentée figure 2.4, nous voyons bien que la force répulsive au contact avec la surface varie très vite en fonction de la distance. C'est cette grande variation qui conduit à la grande résolution verticale de l'AFM en mode contact.

Outre la déflexion verticale du levier due aux forces normales à la surface, il est possible de détecter en même temps la torsion du cantilever (figure 2.5). Cette torsion, en mode contact, est due aux forces de friction qui dépendent essentiellement des compositions respectives du matériau et de la pointe et de la rugosité de la surface. Des variations locales de ces deux paramètres peuvent modifier la force de friction de la surface sur la pointe et créer des variations de torsion du levier. Ainsi, une image contrastée représentative des forces de friction donc des modifications locales de composition de la surface peut être obtenue. Ces images en mode "friction" sont obtenues selon le même principe que celui usité en déflexion, par mesure de la déviation (cette fois horizontale) du faisceau laser sur le photodétecteur à 4 cadrants. Dans ce cas, il n'y a pas de boucle de régulation : les images correspondent aux déviations horizontales du faisceau laser sur les photodiodes. En plus des images en friction, il est par ailleurs parfois intéressant d'utiliser les images du mode "erreur" qui peuvent être obtenues directement lors de l'acquisition en déflexion. En effet, si les images topographiques sont en fait la juxtaposition des corrections en z du PZT pour garder la force constante entre la pointe et la surface, il est parfois judicieux d'enregistrer les écarts à la consigne de la force (en réalité du faisceau laser sur les photodiodes). Cet écart à la consigne, lu juste avant que la boucle de régulation n'ajuste z , est représentatif de changements abrupts du relief. Ainsi, il permet en général d'obtenir le contour d'objets sur la surface. Ce signal correspond à peu près à la dérivée de l'image en topographie. Il est utilisé lorsque le contraste en topographie est trop faible pour distinguer les objets.

Ainsi en mode contact, il est possible d'accéder à deux informations sur la surface : la topographie et la friction. Cette dernière correspond souvent à des changements de composition de la surface, mais ne donne aucune information sur sa composition chimique. l'inconvénient majeur de ce mode réside dans la force appliquée entre la pointe et l'échantillon : il ne convient pas aux matériaux délicats et est réservé à l'étude de matériaux durs (comme les céramiques, oxydes ou métaux).

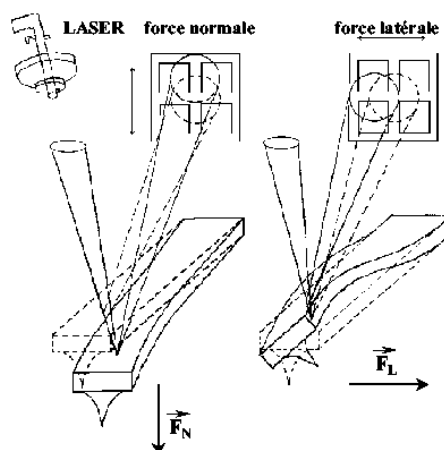


FIG. 2.5: Représentation schématique des forces en jeu entre la pointe AFM et la surface pendant le balayage : F_N : force normale à la surface, et F_L force latérale de friction.

2.1.3.2 Modes dynamiques

Par opposition au cas précédent, les modes dynamiques consistent à faire osciller le levier au dessus de la surface autour de sa fréquence de résonance fondamentale grâce à un élément piézoélectrique. Deux modes dynamiques sont couramment utilisés, pour différentes applications et différents milieux : on distingue le mode "tapping" ou "contact intermittent" (IC) du mode "non contact" (NC), utilisé uniquement sous ultra-vide. Ces modes sont particulièrement adaptés à l'imagerie d'échantillons très délicats tels que les films liquides, les polymères ou les matériaux biologiques. Les images obtenues en mode NC représentent des contours de force ou de gradients de force constants. Dans le cas où seules les interactions de van der Waals sont en jeu, les images correspondent à la topographie dans le cas d'échantillons homogènes. Autrement, elles reflètent plutôt les propriétés diélectriques locales de la surface. Ce mode, utilisé majoritairement sous ultra vide (UHV), ne nous concerne pas pour nos études *in situ* en milieu liquide.

Le mode IC ("tapping"), par contre, peut être intéressant. Il ressemble beaucoup au mode NC à la différence près que l'amplitude des oscillations est telle que la pointe entre parfois en contact avec la surface. Lorsque la pointe entre en contact avec la surface, l'amplitude des oscillations est réduite du fait de la perte d'énergie due à l'impact avec la surface. Ces variations d'amplitude permettent de mesurer la topographie de la surface : quand la pointe rencontre une bosse, le levier a moins de place pour osciller et l'amplitude des oscillations est moins forte ; inversement, à l'aplomb d'une dépression, l'amplitude augmente. Un tube piézo électrique situé dans le nez de l'AFM fait vibrer l'ensemble cantilever-pointe à une fréquence proche de sa résonance, de manière à ce que les variations d'amplitude soient maximales et donc mieux détectées. Cette fréquence est imposée et ne varie pas au cours de l'imagerie. La régulation se fait sur l'amplitude des oscillations, qui est maintenue constante grâce à la boucle de rétro-action qui asservit le tube piézoélectriques z contrôlant la position verticale du levier. Ce mode IC a l'avantage, par rapport au mode contact, de ne pas générer de forces de frictions, puisque le contact entre

la surface et la pointe est très court. Il permet en outre de moins endommager la surface ou la pointe (contact intermittent) de s'affranchir des forces de capillarité et donc de travailler à l'air. Néanmoins, l'interprétation des images IC peut être compliquée : le levier évolue dans un champ de forces non linéaire et sa réponse dépend des propriétés visco-élastiques et adhésives des surfaces étudiées.

Malgré le succès de ce mode dans la physique des polymères et en biologie, nous ne l'utiliserons pas pour notre étude en solution. En effet, il demande une forte amplitude d'oscillations et une fréquence de résonance suffisamment élevée pour que les fréquences ambiantes du laboratoire n'interfèrent pas (bruit sonore par exemple). Or en milieu liquide, les forces de frottement du liquide sur le cantilever abaissent considérablement l'amplitude et la fréquence de résonance propre du système cantilever-pointe, de la centaine de kHz à quelques dizaines de Hz. Le rapport signal/bruit est donc fortement diminué en solution. Par ailleurs, la présence de liquide et de frottements active de nombreux modes propres d'oscillation, inutilisables dans notre situation.

Par élimination, la topographie de la surface sera déterminée *in situ* en solution par AFM en mode contact. Sa bonne résolution nous permettra d'observer *in situ* les premiers stades de la corrosion localisée. L'AFM utilisé en mode contact semble tout indiqué pour observer des changements topographiques de l'ordre du nanomètre en solution. Cependant, l'un des points faibles de l'AFM réside dans le fait qu'il ne procure aucune information sur la cristallographie des zones observées. En effet, la résolution latérale atteinte au cours des expériences ne permet pas d'indexer l'orientation des grains du polycristal (seule une résolution atomique le permettrait), étape essentielle dans la compréhension des mécanismes de déformation du matériau. Ainsi, il a fallu faire appel à une autre technique, permettant d'accéder à la cristallographie de l'échantillon et permettant de se recalibrer ensuite avec l'AFM sur la zone étudiée : l'EBSD.

2.2 La diffraction des électrons rétro-diffusés : EBSD

Le microscope électronique à balayage (MEB) a été développé dans les dernières décennies pour couvrir un grand nombre de techniques de caractérisation des matériaux. En plus de ses grandes capacités à former des images de qualité, d'autres modes peuvent être utilisés (il suffit d'équiper le MEB des détecteurs adéquats) comme l'analyse par fluorescence de rayons X, ou la diffraction des électrons. Ces techniques nécessitent peu ou pas de préparation préalable des échantillons, sont non destructives (contrairement au MET qui nécessite des échantillons de très petite taille...), et permettent l'observation d'échantillons de dimensions centimétriques.

2.2.1 Historique

C'est en étudiant la diffraction des électrons par des films minces de mica que Kikuchi (1928-1930) a trouvé que le motif contenait une structure secondaire en plus des figures de diffraction attendues par les critères de Laue. Cette structure consistait en l'apparition de paires de lignes parallèles depuis appelées lignes de Kikuchi. Interprétées sur des bases purement géométriques les lignes de Kikuchi peuvent être indexées de manière satisfaisante en terme de plans de Bragg dont

elles sont issues. En plus de cette structure de lignes, Kikuchi et d'autres (Thompson, 1931) ont observé une structure de bandes, dont les bords coïncident avec la position des lignes attendues par la théorie géométrique exposée plus loin. Cette structure complexe de bandes permet, par l'application de règles simples, de remonter au groupe ponctuel de symétrie et au groupe d'espace du cristal considéré, voire même de la phase.

Après les premières observations des lignes de Kikuchi, Alam *et al.* s'est intéressé au contraste de ces lignes, notamment en fonction de l'angle entre le faisceau incident d'électrons et l'échantillon, ainsi que de l'angle de collecte des figures de diffraction. Cette étude a permis d'optimiser les conditions pour avoir un contraste maximum des motifs. En 1973, John Venables introduit la technique au microscope électronique à balayage et nomme les figures observées "figures d'électrons rétro-diffusés", en anglais "Electron Back-Scattering Patterns" ou EBSP [146]. L'énorme avantage de travailler dans un MEB réside dans la possibilité de voir l'image de l'échantillon à grande résolution avant d'enregistrer le cliché de l'EBSP. Il est alors possible de sélectionner la zone dont on souhaite connaître la cristallographie. Avec l'amélioration de la résolution latérale des microscopes et l'arrivée sur le marché d'un monitoring assisté par ordinateur, il devient possible de scanner une zone point par point et d'indexer les clichés de Kikuchi pour chaque zone. Une cartographie spatiale des orientations cristallines de surface peut ainsi être obtenue : c'est ce mode de fonctionnement que nous utiliserons dans le chapitre 4.

2.2.2 Les lignes de Kikuchi (ou EBSP)

Pour mieux comprendre le mécanisme de formation des lignes de Kikuchi, il faut considérer comment le faisceau d'électrons du MEB se propage et interagit en dessous de la surface de l'échantillon. En effet, le faisceau incident produit dans cette zone proche de la surface une source divergente d'électrons à l'intérieur du spécimen avec ces électrons voyageant dans toutes

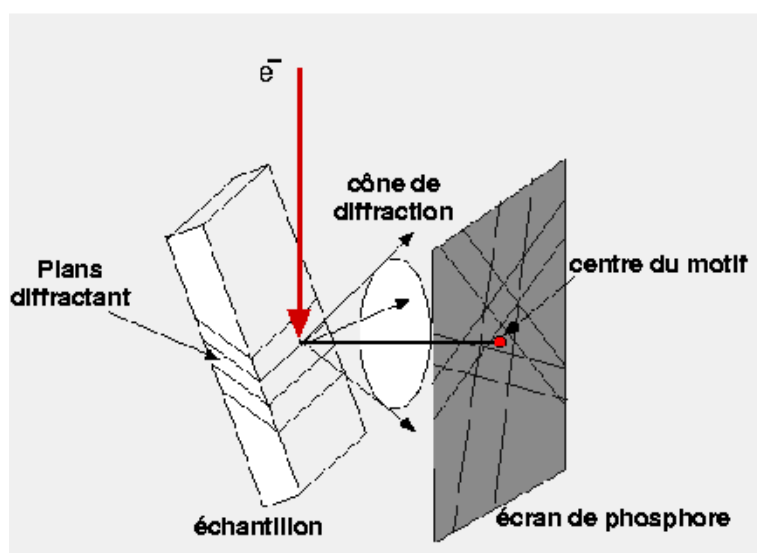


FIG. 2.6: Représentation schématique du cône de diffraction et des lignes de Kikuchi.

les directions. Ainsi, dans tout le volume, les électrons vont se déplacer dans des directions telles qu'ils vont aborder des plans cristallins avec l'angle de Bragg et satisfaire l'équation 2.1 :

$$\lambda = 2 d \sin\theta \quad (2.1)$$

avec λ la longueur d'onde effective des électrons (qui peut être calculée avec la relation de De Broglie $\lambda = h/p$ avec h la constante de Planck et p le moment électronique corrigé des effets relativistes), d la distance entre deux plans cristallins réfléchissant les électrons et θ l'angle d'incidence. Pour la condition de diffraction, il y aura un faisceau intense diffracté qui partira des plans avec un angle θ . L'expérience montre que l'intensité du signal est maximum quand l'échantillon est "tilté" de 70° .

La figure 2.6 montre comment les électrons partent de l'échantillon et se propagent dans toutes les directions. Pour un certain nombre de plans, la condition de Bragg est satisfaite pour des électrons approchant le plan avec des directions formant un cône dont l'axe est normal au plan en question. De plus, comme ces cônes peuvent être au-dessus comme au-dessous de chaque plan cristallin, il y a en fait deux cônes par type de plan cristallin de l'échantillon dans les conditions de Bragg. L'intersection de ces cônes avec un écran de phosphore constitue la figure de diffraction. La figure 2.7 montre la figure de diffraction observée pour un échantillon de nickel : les bandes de Kikuchi sont bien visibles et se croisent en des points particuliers.

Chaque ligne au centre d'une bande de Kikuchi correspond à un plan cristallographique donné qui diffracte, auquel il est possible d'attribuer des indices de Miller (hkl). Chaque point d'une bande de Kikuchi correspond à l'intersection avec l'écran de phosphore d'une direction cristallographique. En particulier, les points d'intersection de plusieurs lignes de Kikuchi correspondent à l'intersection d'axes de zone du cristal avec l'écran de phosphore. La figure de diffraction est une projection gnomonique, c'est-à-dire qu'elle conserve la symétrie (cf figure 2.7), ce qui permet d'indexer rapidement les lignes de Kikuchi et les axes de zone. À partir de là, il est possible de remonter à la structure du cristal et à son orientation. Le cas présenté figure 2.7 est idéal

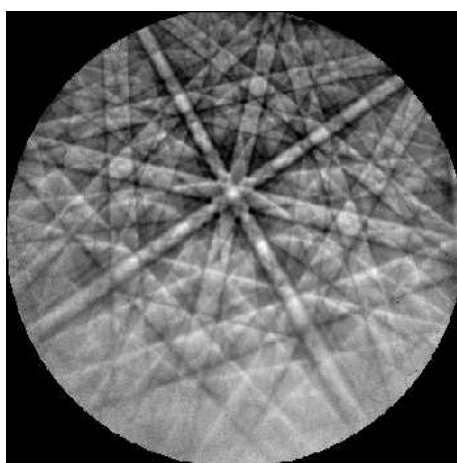


FIG. 2.7: Figure de diffraction du nickel obtenue pour une tension de 20 keV. Source : www.ebsd.com, Oxford Instruments.

puisque'il montre un cliché obtenu pour un cristal correctement orienté. Comme le cliché de diffraction est lié à la structure cristallographique de l'échantillon, quand l'orientation du cristal change, la figure de diffraction correspondante change aussi : elle est déformée. Dans ce cas, les positions des bandes de Kikuchi peuvent être utilisées pour remonter à l'orientation du cristal (figure 2.8) [147].

Pratiquement, les figures de diffraction sont observées par le biais d'une caméra CCD placée derrière l'écran de phosphore. Chaque figure de diffraction est traitée par ordinateur. Pour déterminer la position des bandes de Kikuchi, le programme utilise la transformée de Hough. Après cette transformée, les bandes ne sont plus que des points plus ou moins lumineux, plus faciles à détecter par le programme. Ces positions sont comparées à une base de données comprenant un cliché dans l'espace de Hough du cristal de même structure correctement orienté et le programme détermine les angles d'Euler nécessaires pour faire coïncider les taches expérimentales avec le cliché de référence. L'orientation du cristal par rapport à la référence (qui en général coïncide avec le référentiel de l'échantillon) est donnée en angles d'Euler. Une transformation mathématique permet de passer de l'espace de Euler aux indices de Miller (hkl), et donc de déterminer l'orientation de la surface du cristal, *i.e.* la normale à la surface libre du cristal.

2.2.3 Cartographie EBSD d'orientation

Dans le cas d'un polycristal, le faisceau d'électrons balaye la surface à étudier pas à pas (typiquement 10 à 50 points par grain). À chaque point, un EBSD est collecté, indexé par le logiciel EBSD et les informations sur l'orientation et la phase sont stockées. L'acquisition de ces données pour un point nécessite entre 0.5 et 2 secondes, en fonction du matériau étudié et la qualité

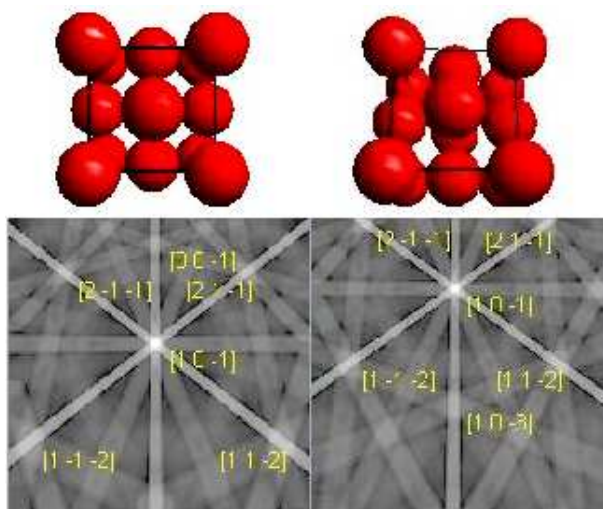


FIG. 2.8: Simulation : les changements dans l'orientation du cristal résultent dans un mouvement des figures de diffraction. La simulation est réalisée avec un échantillon tilté par rapport à l'horizontale de 70° et l'orientation du cristal est observée selon une direction perpendiculaire à l'échantillon. Source : www.ebsd.com, Oxford Instruments.

de la surface. Ainsi chaque point de mesure possède ses coordonnées dans le référentiel d'Euler, coordonnées qui sont codées en couleur dans le triangle cristallographique (figure de pôle). Les informations collectées pour chaque point de mesure peuvent être utilisées pour reconstruire la microstructure sous la forme d'une carte d'orientations ou de phases, et les valeurs enregistrées donnent les caractéristiques structurales complètes du spécimen : un exemple de cartographie EBSD est donnée figure 2.9. Le logiciel permet ensuite de traiter les images et d'obtenir les valeurs exactes des coordonnées d'un grain dans le référentiel d'Euler et donc son orientation et la nature de sa phase.

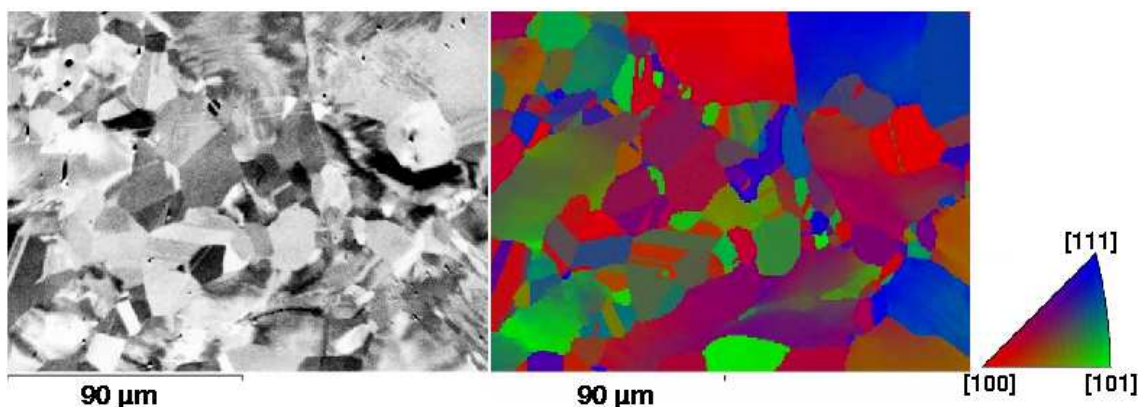


FIG. 2.9: Exemple de cartographie EBSD complète d'un acier austénitique polycristallin. À gauche l'image MEB en électrons secondaires et à droite la cartographie d'orientation cristalline. Le triangle cristallographique est représenté tout à droite.

Les performances de l'EBSD sont résumées dans le tableau 2.1.

résolution spatiale	0,05 - 0,5 μm
résolution angulaire	0,25 - 1°
durée d'acquisition	0,5 - 2 s par point
condition MEB typiques	20 keV, filament 2 nA
gamme de symétries cristallines	les 11 groupes de Laue
nombre de phases	illimité

TAB. 2.1: Caractéristiques classiques d'un MEB équipé d'un détecteur EBSD.

2.3 Le montage : un combiné "AFM, cellule électrochimique et platine de déformation"

Un montage original a été développé au laboratoire. Il est constitué d'éléments commerciaux et d'éléments ajoutés permettant de les combiner entre eux. Chacun de ces éléments a été choisi de manière à optimiser les observations : l'AFM peut balayer de grandes zones (jusqu'à 80-100 μm de côté), la platine de traction peut imposer une force de 5000 N, la cellule électrochimique

a été faite sur mesures et l'éprouvette dessinée pour concentrer les contraintes dans une petite zone observable.

2.3.1 L'AFM

Le Microscope à Force Atomique utilisé dans cette étude est un *Picoscan II* de chez *Molecular Imaging*® avec un module permettant le mode "tapping" et un nez en plastique isolant (le nez est en fait une partie amovible de la tête de l'AFM ; il existe plusieurs "nez" différents selon l'utilisation de l'AFM souhaitée : tapping, current sensing...). La figure 2.10 rappelle l'anatomie de l'AFM. Le laser a été modifié par *Molecular Imaging*® et est à basse cohérence de manière à minimiser les interférences apparaissant sur la photodiode. En effet, les échantillons étant des miroirs parfaits, lorsque le cantilever est proche de la surface, il se crée l'équivalent d'une lame d'air entre la surface et la partie inférieure du cantilever sur lequel est focalisé le laser (le cantilever n'est pas parfaitement opaque). Ces interférences bougent lors du déplacement de la pointe sur la surface, créant des variations d'intensité sur la photodiode. L'électronique analysant ces variations d'intensité comme des variations topographiques, le signal dû aux interférences se surimpose au relief de l'échantillon. Ces reliefs "fantômes" sont très gênants car impossibles à enlever par traitement numérique de l'image.

Comme mentionné précédemment, la majorité de l'étude est réalisée en mode contact. Les pointes utilisées sont montées sur des cantilevers triangulaires pour assurer un positionnement du faisceau laser plus facile juste au dos de la pointe. Typiquement, les cantilevers utilisés sont fabriqués par *Nanosensors*® et ont une longueur de $200\text{ }\mu\text{m}$ et une raideur de $0,03\text{ N.m}^{-1}$. Ces constantes de raideur sont très faibles de sorte que le cantilever capte le moindre changement de topographie et développe des forces très faibles.

L'approche grossière se fait manuellement grâce aux trois moteurs, puis le contrôleur prend le

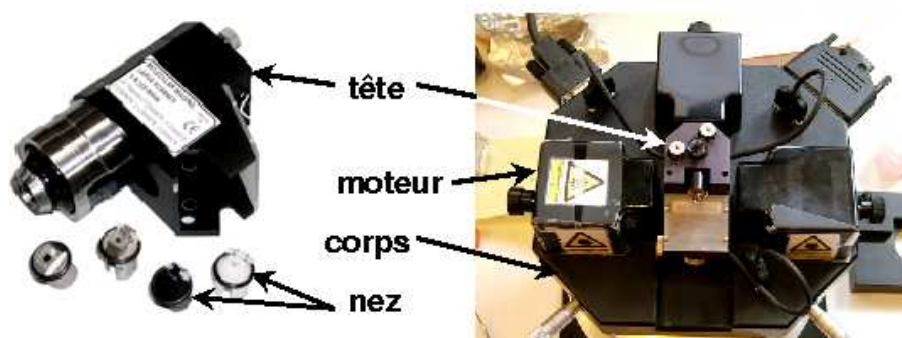


FIG. 2.10: Anatomie de l'AFM : le corps est la partie avec les moteurs pas à pas, les branchements électroniques ; la tête est l'ensemble amovible contenant le laser, le photo-détecteur, le nez, les tubes piézo-électriques ; le nez est l'extrémité amovible de la tête comprenant des broches de branchement pour le petit piézo-électrique permettant l'excitation du cantilever en mode "tapping" ou pour la détection et l'amplification du courant en mode "current sensing", un ressort pour la fixation du porte-cantilever et une vitre pour faire passer le laser entre sa source et le cantilever, puis entre le cantilever et la photodiode.

relais en avançant les moteurs pas à pas. À chaque pas des moteurs, le tube piézoélectrique z se dilate et le contrôleur compare la déviation du cantilever à la valeur fixée par l'utilisateur, valeur pour laquelle on considère le contact établi entre la pointe et la surface. Tant que cette condition n'est pas réalisée, les moteurs avancent d'un pas supplémentaire jusqu'au contact.

2.3.2 La platine de déformation

Le choix de la platine de déformation répond à trois critères principaux : l'encombrement de l'appareil, la force maximale développée (5000N) et une vitesse de traction réglable, pouvant atteindre de très faibles valeurs donc ayant un bon démultiplier (engrenages). Un inconvénient majeur de cette platine est que la traction (ou la compression) se fait de manière unidirectionnelle : une extrémité de l'échantillon est fixe et l'autre est tractionnée. Donc en étudiant une zone pendant la traction, celle-ci va bouger et ne plus être accessible pour la pointe de l'AFM. Il convient alors d'équiper le montage d'un système permettant d'ajuster de manière fine la position de l'échantillon de sorte à replacer la zone attendue sous la pointe de l'AFM. Pour cela, un vernier micrométrique de positionnement a été placé sous la platine de traction. Il permet un ajustage horizontal selon les deux axes X et Y. La fixation des éprouvettes sur la platine est assurée par des mâchoires spécifiques élaborées au laboratoire : les extrémités de l'échantillon sont perforées d'un trou et consolidées et sont enfilées dans un cylindre d'alumine solidaire des mors. L'alumine a été choisie pour ses propriétés mécaniques et isolantes. Une rondelle de bakélite est insérée entre l'éprouvette et les mors métalliques afin d'assurer l'isolement électrique de l'échantillon nécessaire au travail en cellule électrochimique.

2.3.3 La cellule électrochimique

La cellule électrochimique a été dessinée en fonction de la place qui restait entre la platine de traction, l'échantillon et l'AFM. En effet, il fallait répondre à plusieurs contraintes stériques et techniques :

- le nez de l'AFM doit rentrer au centre de la cellule sans toucher les bords ni la contre-électrode ;
- la contre-électrode doit être proche de la surface de l'échantillon ;
- la cellule doit pouvoir être alimentée en solution pour compenser l'évaporation ;
- l'échantillon doit être disposé tel que le contact avec la pointe soit établi avant que les moteurs n'arrivent en bout de course...

La configuration choisie est présentée figure 2.11. L'échantillon constitue l'électrode de travail (aussi référencée comme "WE"), la contre-électrode ("CE") est un fil d'argent. Le courant est mesuré entre cette contre-électrode et l'électrode de travail. Le potentiel de l'échantillon est mesuré par rapport à une électrode de référence " E_{ref} ", qui faute de place dans le montage, est aussi le fil d'argent. Ce fil d'argent, avec le temps, se recouvre d'oxydes et de chlorures pour former une électrode de potentiel stable dans le temps qui peut donc servir de référence. Le potentiel de cette électrode d'argent est mesuré par rapport à une électrode sulfate et rapporté à sa valeur par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) : $E_{ref} = +120mV$ par rapport à l'ENH. Toutes les valeurs de potentiel reportées dans ce manuscrit se réfèrent à l'électrode

d'argent. La cellule elle-même est constituée de deux parties en téflon, avec un trou dans la partie du bas pour autoriser l'arrivée de liquide et un trou dans celle du haut pour faire passer le fil d'argent. Le volume total utilisable de la cellule est d'environ 4 cm^3 . L'étanchéité au niveau de l'échantillon est assurée par deux joints toriques et par la pression exercée par les parties de téflon sur l'échantillon par l'intermédiaire de quatre vis servant à rapprocher ces deux parties isolantes (figure 2.11).

Les mesures électrochimiques sont réalisées grâce à une interface *GAMRY*[®] via un ordinateur. Le courant est suivi en fonction du temps sur une table traçante numérique *SEFRAM*[®] reliée aux sorties "courant" du *GAMRY*[®] et enregistré sur disquette. Les données sont ensuite exploitées avec le logiciel *Echem Analyst*[©].

Les solutions aqueuses utilisées sont des solutions tamponnées à pH compris entre 7 et 8 (environ 7.5) par un tampon borate. L'intérêt de tamponner est de contrôler le pH. En effet, en l'absence de tampon, c'est le CO_2 de l'air qui, dissout dans l'eau sous forme de HCO_3^- joue alors le rôle de régulateur de pH. Comme on ne maîtrise absolument pas la quantité de CO_2 dans l'air, la concentration en HCO_3^- risque de varier au cours de l'expérience et donc le pH ne sera pas stable. Le choix de ce tampon par rapport à un tampon sulfate plus classique est dû au fait que la surface risque d'adsorber des sulfates au niveau des inhomogénéités de manganèse pour former des précipités favorisant la corrosion à cet endroit précis. Le tampon borate est obtenu en ajoutant 0.5 mol.L^{-1} d'acide borique (H_3BO_3) à $0,002\text{ mol.L}^{-1}$ de borax (borate de sodium hydraté, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). La concentration en ions chlorures désirée est obtenue en ajoutant du NaCl dans les quantités adéquates.

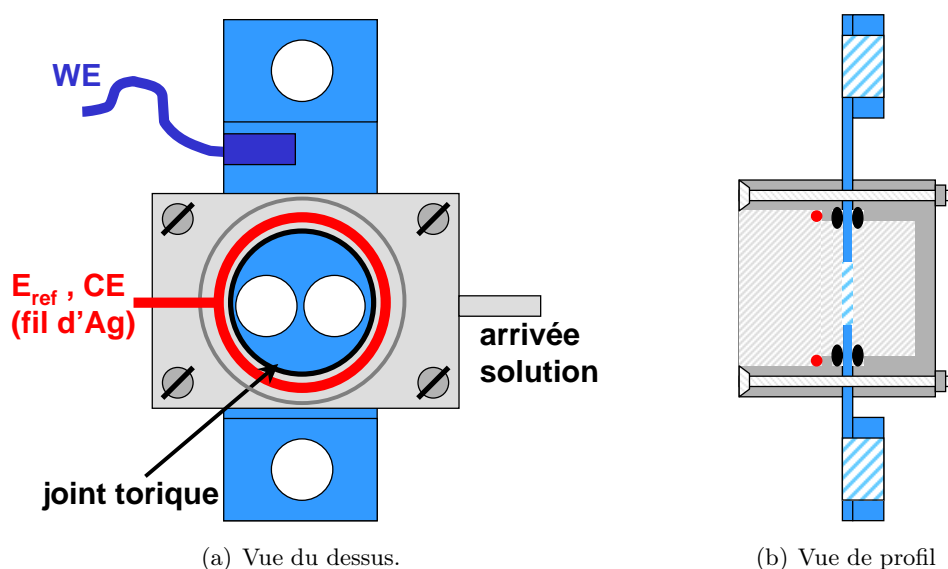


FIG. 2.11: Représentation schématique de la cellule électrochimique utilisée. L'éprouvette (WE) en bleu est insérée entre les deux parties isolantes en téflon (grises) qui sont maintenues ensemble par les 4 vis. Le fil d'argent (CE et E_{ref}) figure en rouge.

2.3.4 L'ensemble global

L'AFM est positionné en "stand alone", c'est-à-dire qu'il repose de tout son poids sur les trois pieds motorisés, sur une plaque trouée présentant un système trait-point-plan. Ce trait-point-plan permet de repositionner l'AFM de manière précise et assez reproductible en cas de problème où il devient nécessaire de l'enlever. Cette plaque percée est fixée au socle du montage par trois tubes épais (cf figure 2.12). Le trou circulaire réalisé au centre de la plaque permet le passage du nez de l'AFM.

Sur le socle lui-même est vissé le vernier de positionnement, sur lequel est fixée la platine de traction. L'échantillon, équipé de la cellule électrochimique, est placé dans les mors de la platine de traction. Ces mors métalliques possèdent deux poinçons d'alumine et deux rondelles de bakélite isolants, afin de ne pas court-circuiter l'échantillon avec la platine de traction. Le montage ainsi complété a un diamètre de 30 cm et une hauteur de 20 cm.

D'autres éléments viennent ensuite s'ajouter :

- une burette de solution reliée au montage par un tuyau, pour alimenter la cellule en solution ;
- le GAMRY ;
- l'interface AFM-contrôleur ;
- l'interface Deben-Microtest ;
- une caméra CCD permettant de visualiser la position de la pointe sur l'échantillon au cours

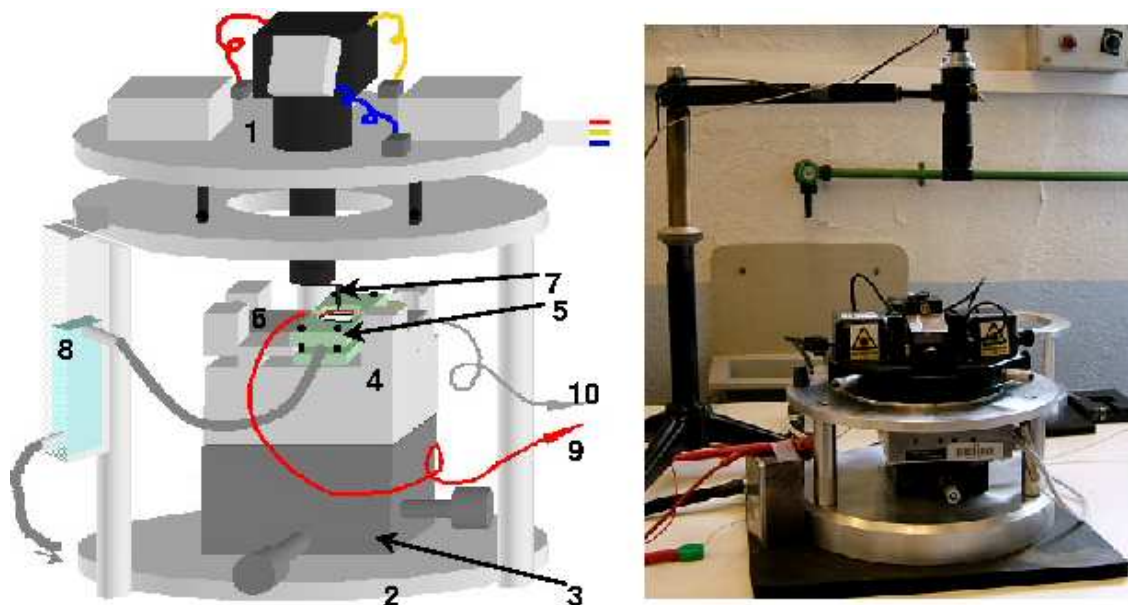


FIG. 2.12: Représentation schématique du montage dans son ensemble (à gauche). 1) AFM en stand alone ; 2) base isolée des vibrations hautes fréquences ; 3) vernier X-Y ; 4) platine de traction ; 5) cellule électrochimique ; 6) échantillon ; 7) pointe AFM ; 8) réservoir de solution ; 9) fil d'argent (CE, E_{ref}) ; 10) fil connecté à l'échantillon. À droite, une photo du montage complet à l'échelle 1 :6.

de l'approche ;

- une table anti-vibratoire combinée avec une plaque de mousse juste sous le montage ;

L'inconvénient majeur de ce montage est sa sensibilité au bruit extérieur. En effet, malgré la table anti-vibratoire, le bruit extérieur (camion, avion, voix...) est facilement détecté par l'AFM. Ce phénomène est dû à la présence d'une grande boucle mécanique dans le montage entre la pointe de l'AFM et la surface. Cette boucle mécanique a ses fréquences propres de résonance et amplifie, malheureusement, le bruit extérieur.

Le montage ainsi obtenu permet à l'utilisateur de positionner la pointe de l'AFM avec une bonne précision par rapport à la surface de l'échantillon. Cependant, vue la force maximale pouvant être délivrée par la platine de traction et les dimensions maximales de la surface balayée par le scanner, il est nécessaire de donner aux éprouvettes une forme permettant 1) de les déformer facilement et 2) d'être sûr que la zone scannée par la pointe est la plus déformée du spécimen, ou du moins représentative de la déformation infligée à l'échantillon.

2.4 Les éprouvettes

Les observations par AFM d'une surface sont assez contraignantes concernant les surfaces elles-mêmes. En effet, la surface se doit d'être relativement plane (une surface cylindrique est à exclure) pour obtenir une image entière de celle-ci sans décrochement ou écrasement de la pointe. D'autre part, dans le cadre de cette étude, nous souhaitons observer l'apparition et l'évolution de défauts de très faibles dimensions. Il est donc nécessaire de préparer la surface pour qu'elle soit la plus plane et la moins rugueuse possible, afin d'augmenter le rapport signal-bruit des images AFM.

2.4.1 Matériau utilisé

Le matériau choisi pour cette étude est un acier austénitique 304L (phase γ cubique face centrée) polycristallin laminé. La tôle d'origine fait 0,8 mm d'épaisseur. La composition massique de l'alliage est donnée dans le tableau 2.2. Le "L" signifie "low carbon" et la composition donnée nous indique que l'acier contient 0,018 % de C, ce qui est insuffisant pour créer dans le matériau des précipités de carbures de chrome. La très faible teneur en soufre (0,0005 %) est elle aussi insuffisante pour former des inclusions de MnS. Les éléments Mn, Mo, N et Cu sont mineurs et on considère le matériau comme un alliage fer-chrome-nickel (Cr :18 ; Ni :10), semblable aux aciers inoxydables commerciaux de bonne qualité (couverts en inox par exemple).

C	Mn	S	Ni	Cr	Mo	N	Cu	Fe
0,018	1,72	0,0005	10,14	18,68	0,35	0.072	0,15	balance

TAB. 2.2: Composition en % massique de l'acier utilisé.

2.4.2 Design et géométrie

Les dimensions globales des éprouvettes sont dictées par la géométrie de la platine de traction. Ensuite, nous voulions localiser la déformation de l'éprouvette dans la plus petite zone possible, afin de maximiser nos chances de l'observer en AFM. Pour cela, nous avons dessiné des éprouvettes sous CATIA V.5, puis simulé numériquement les champs de contraintes dans cette éprouvette afin de voir si la contrainte se localisait dans des zones de faibles dimensions pouvant être suivie par AFM. Les simulations de contraintes ont été faites selon les critères de Von Mises. De plus, afin de diminuer la résistance du spécimen, il fallait diminuer sa section, ce qui fut fait en perçant 2 trous symétriques. En jouant sur le diamètre et l'espace entre les deux trous, l'échantillon type a été optimisé pour 6 mm de diamètre et 1 mm entre les trous, et est présenté figure 2.13. Les contraintes entre les deux trous sont trois à cinq fois plus importantes que les contraintes appliquées par les mors de la platine de traction. C'est donc *a priori* dans cette zone que la déformation apparaîtra en premier, zone relativement homogène (en rouge sur la simulation CATIA) et observable par AFM. On considérera par la suite que le champ de contraintes est rectiligne uniforme dans cette zone de 1 mm de large et environ 2 mm de long. L'image AFM sera caractéristique de la déformation la plus importante de l'échantillon. Les trous sont décentrés dans la longueur du spécimen car la platine de traction n'est pas non plus centrée sous la pointe. La

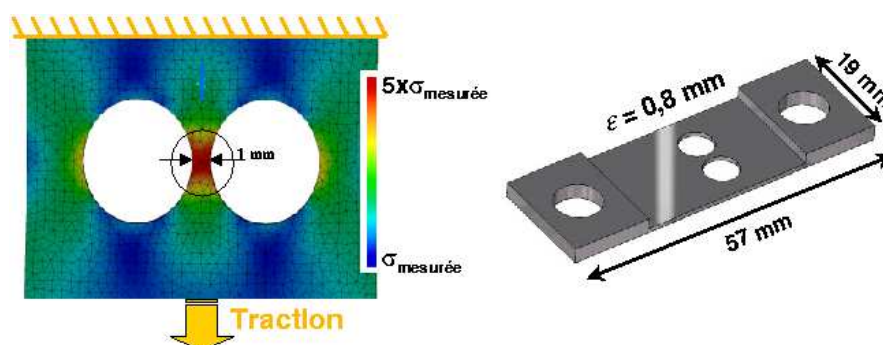


FIG. 2.13: Simulation CATIA en critères de Von Mises lors d'une traction unidirectionnelle de l'éprouvette. À droite, une représentation 3D de l'éprouvette entière. Les dimensions sont $57 \times 19 \times mm^2$ avec l'épaisseur minimale au niveau des trous de 0,8 mm.

géométrie adoptée soulève néanmoins deux interrogations : quelles sont réellement les contraintes appliquées au niveau de la zone déformée, et comment évaluer le taux de déformation réel ? Nous reviendrons sur ces questions au chapitre 4.

2.4.3 Préparation de surface

Les échantillons sont préparés via des méthodes classiques de polissage utilisées en métallurgie et science des surfaces. Ils sont dans un premier temps polis mécaniquement avec du papier émeri (grains de carbure de silicium SiC) de granulométries successives 250, 500, 1200, 2400 et 4000, rincés à l'eau distillée à chaque changement de papier, afin d'enlever les rayures et défauts dus à l'usinage des pièces. Les spécimens sont ensuite polis à la pâte diamantée avec de tailles de grains

de $3\text{ }\mu\text{m}$ à 1 voire $1/4\text{ }\mu\text{m}$ et nettoyés aux ultra-sons dans l'éthanol entre chaque changement de granulométrie. L'aspect de surface à l'état brut de livraison et après polissage mécanique est montré dans la figure 2.14. On constate que la dynamique en Z a été fortement diminuée puisque l'on passe de 280 nm à 100 nm . Cependant la rugosité reste élevée pour pouvoir observer des défauts de l'ordre du nanomètre (rapport signal-bruit de $1/100!!$). De plus la présence de rayures empêche toute observation de la microstructure. Une attaque chimique révélera la microstructure mais détériorera l'état de surface, ce qui n'est pas idéal. D'autres solutions ont été trouvées pour améliorer la planéité de la surface et éventuellement révéler les grains du matériau.

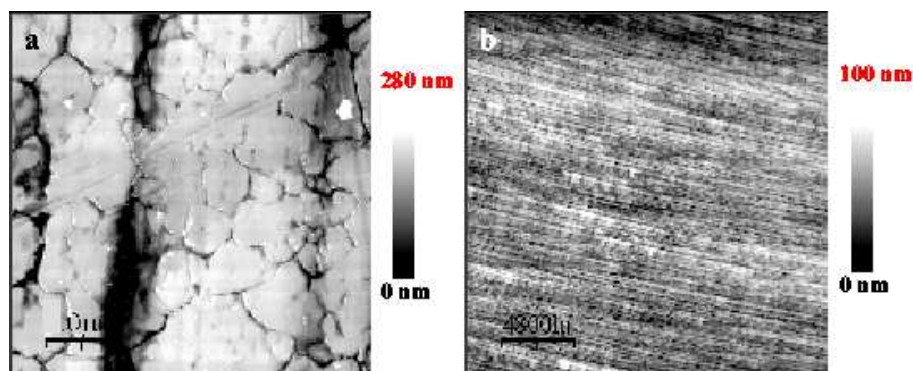


FIG. 2.14: Observation AFM en mode contact des états de surface avant (a) et après (b) polissage mécanique. Les deux images ont la même aire : $15 \times 15\mu\text{m}^2$.

2.4.3.1 Polissage électrochimique

Cette méthode de polissage est très utilisée en métallurgie pour obtenir un poli "miroir", qui doit sa dénomination au fait que la surface ainsi traitée est lissée et reflète très bien les images. Le principe de ce polissage est simple : il s'agit d'une oxydation forcée à haut potentiel (on l'appelle aussi polissage anodique, ou dissolution anodique) et le champ électrique intense appliqué à l'échantillon crée des effets de pointe au niveau des aspérités du matériau, où se concentrent les lignes de courant. Ces proéminences sont donc attaquées et dissoutes en premier, ce qui réduit considérablement la rugosité globale de la surface. Les détails concernant ce polissage sont précisés dans la partie 2 de ce document. Cette technique est aussi réputée pour créer un aspect "peau d'orange" sur la surface, puisque les lignes de champ forment des ondulations de surface de faible amplitude et de longueur d'onde assez élevée, ce qui ne gênera pas pour les observations que l'on veut faire. Cependant, on constate en scannant la surface avec l'AFM qu'elle n'est pas si lisse que prévu (cf figure 2.15) et présente une sur-structuration de surface régulière de type nid d'abeilles, avec une rugosité faible (dynamique en Z de 20 à 30 nm seulement) mais totalement inutilisable dans le cadre de la corrosion. En effet, comment détecter la naissance d'une piqûre sur une surface présentant un réseau de cavités profondes d'environ 20 à 30 nm ? Cette technique de polissage sera mise de côté pour l'étude en corrosion et la préparation de surface fera appel à une autre méthode : le polissage doux mécano-chimique.

Malgré tout, le polissage électrochimique s'avèrera utile pour supprimer la couche écrouïe de

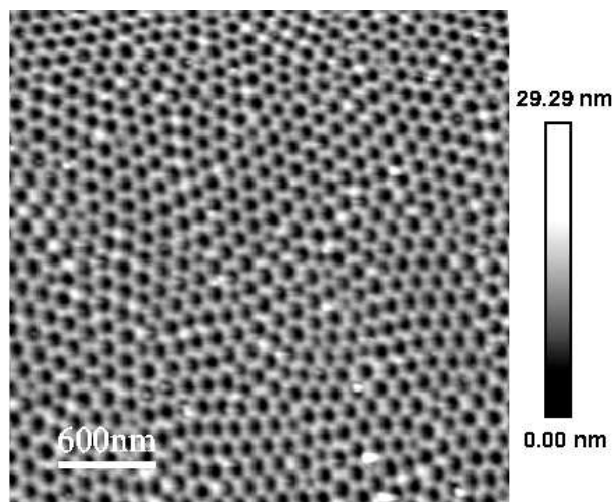


FIG. 2.15: Image AFM en mode tapping obtenue sur un échantillon poli électrochimiquement pendant 10 minutes à 40 V, 0,3A.

la surface, comme nous le verrons au chapitre 3. D'autre part, la structure alvéolaire obtenue est très intéressante pour d'éventuelles applications en nano-technologie ou en nano-biologie. Les annexes de ce manuscrit sont consacrées à l'étude et aux applications potentielles de cette structure surprenante.

2.4.3.2 Polissage mécano-chimique

Ce procédé, aussi appelé finissage ("finishing" en anglais), est généralement utilisé pour obtenir un fini de surface parfait, miroir, pour des observations MEB. L'outil est une rodeuse : un disque de feutre tournant à vitesse constante sur lequel est posé le plateau porte-échantillons, retenu par deux bras et décentré par rapport au disque. Une solution de silice colloïdale (SiO_2) composée de billes de silice de 40 nm de diamètre en moyenne et à $pH = 9$ est versée au goutte-à-goutte sur le feutre. Le principe du polissage est complexe : les billes de silice sont suffisamment petites pour ne pas écrouir la surface mais combinées au pH, elles enlèvent à chaque passage une quantité infime de matière aux échantillons. De plus, il a été montré que ce type de polissage conduit à une révélation de la microstructure par dissolution préférentielle selon certaines directions cristallographiques [148]. En plus de cet effet révélateur, la rugosité obtenue après 20 heures de polissage est excellente : elle atteint 1 Å(rms.) pour des superficies de quelques μm^2 . La dynamique en Z est très satisfaisante, puisqu'elle oscille d'un échantillon à l'autre entre 7 nm et 20 nm, en comptant l'effet dû à la révélation des grains.

D'autre part, on constate sur l'image figure 2.16 la présence d'ondelettes à la surface de l'échantillon. Les propriétés de ces ondelettes sont les suivantes :

- elles sont composées d'oxydes et hydroxydes
- elles sont orientées parallèlement les unes aux autres dans un même grain et changent d'orientation en changeant de grain, ce qui forme un bon repère pour déterminer les joints de grains

- leur périodicité et leur amplitude varie selon les grains et en fonction de la pression exercée pendant le polissage mécano-chimique.

Ceci nous amène à penser que ces ondelettes de surface sont dues au processus de dissolution assisté par un phénomène de turbulences hydrodynamiques dans la couche de liquide en régime pseudo-stationnaire entre la surface de l'échantillon et le feutre de polissage, la vitesse de rotation étant constante. Ainsi chaque grain révélé forme une zone de résonance dans laquelle se forment des ondes de particules de silice. Les zones d'accumulation de particules de silice vont être préférentiellement attaquées et la morphologie de surface résultante est un ensemble cohérent de vaguelettes parallèles dans un même grain.

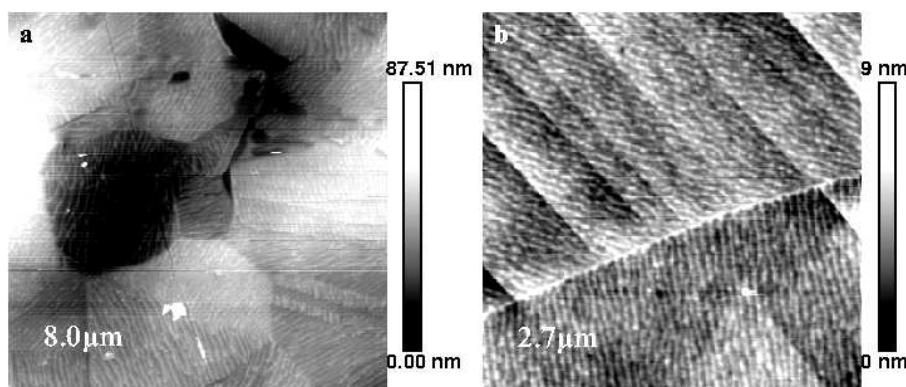


FIG. 2.16: Images AFM en mode contact obtenues sur un échantillon poli mécano-chimiquement à la silice colloïdale pendant 20 heures. Les ondelettes sont probablement dues à des phénomènes hydrodynamiques apparaissant entre l'échantillon et le drap de polissage. Ces vaguelettes sont périodiques dans un même grain, alignées et orientées. Le joint de grain de l'image b) apparaît en blanc. Les images a) et b) ont respectivement les dimensions $40 \times 40 \mu m^2$ et $13,5 \times 13,5 \mu m^2$.

Malgré tout, l'état de surface obtenu par ce polissage mécano-chimique efficace est pleinement satisfaisant pour nos objectifs. La rugosité est faible, les grains sont révélés, et même les vaguelettes de sur-structure ne gênent pas l'observation d'évènement nanoscopiques, elles permettent même de se repérer sur le matériau.

C'est ce mode de préparation qui sera utilisé tout au long de l'étude présentée ici. La préparation des éprouvettes comprend donc trois à quatre étapes : un polissage mécanique fin, puis éventuellement un polissage électrochimique, puis un polissage mécano-chimique fin à la silice colloïdale d'environ 20 heures. Les échantillons sont finalement rincés abondamment sous ultra-sons à l'eau distillée ($18 M\Omega$) pour se débarrasser de la silice colloïdale, et à l'éthanol sous ultra-sons afin d'enlever toute impureté organique.

2.4.3.3 Vernis

L'ultime point essentiel de la préparation des échantillons en vue d'une étude AFM *in situ* de la corrosion contrôlée sous potentiel en solution aqueuse est le vernissage. Au cours des toutes premières expériences, nous avons été confrontés au problème de la corrosion caverneuse sous les joints toriques maintenant la cellule électrochimique autour de l'éprouvette. Le signal électrique

mesuré par le GAMRY ne correspondait alors pas aux phénomènes de surface de la zone observée par AFM mais à cette dégradation rapide parasite. La parade trouvée fut de vernir la totalité de la surface de l'échantillon (avec un vernis de type vernis à ongles, ayant des propriétés élastiques à sec) à l'exception de la zone centrale observée. Le signal électrique mesuré correspond alors à cette zone. Un inconvénient de cette mesure réside dans la diminution de l'intensité du courant mesurée, typiquement quelques 100 nA.

2.5 Conclusions

Un dispositif expérimental original permettant d'observer les premiers stades de la corrosion localisée, *i.e.* des piqûres de corrosion et de la corrosion sous contrainte appliquée, aux échelles nanométriques, a été mis au point. Le montage adopté permet *a priori* de faire des observations *in situ* en milieu aqueux à pH et à potentiel contrôlé et sous contrainte imposée.

L'optimisation de la géométrie des éprouvettes, grâce à la simulation numérique, a contribué à localiser la déformation dans la zone d'observation de l'AFM. Ainsi les observations AFM seront pertinentes, que ce soit en déformation pure ou en corrosion sous contrainte appliquée. De plus, les informations délivrées par la platine de traction donnent un indice sur l'état de déformation du système sous la pointe AFM.

L'optimisation des techniques de préparation de surface a permis de contrôler et de diminuer drastiquement la rugosité de surface des échantillons (inférieure à 1 Å rms pour quelques μm^2). Ce contrôle de l'état de surface devrait augmenter nos chances de détecter des défauts de taille nanométrique présents sur la surface ou apparaissant pendant la corrosion localisée. En outre, les grains sont révélés, ce qui facilitera la lisibilité des images AFM, ainsi que le repérage en traction et en EBSD. Les observations AFM peuvent être couplées avec des données EBSD, donnant une information complémentaire sur l'orientation cristallographique des grains de surface de l'échantillon (chapitre 4).

Le vernissage de l'éprouvette nous permettra de mieux faire la correspondance entre le signal électrique donné en temps réel par le GAMRY et la dégradation de la surface observée *in situ* par AFM. Ainsi, le suivi électrochimique devient plus pertinent. L'utilisateur peut donc suivre avec une meilleure précision l'état d'avancement de la dégradation de la surface de l'échantillon en contact avec la solution chlorurée (chapitres 3 et 5).

Chapitre 3

AFM *in situ* et corrosion en solution chlorurée

Avant de se lancer dans une étude de la corrosion sous contrainte, il est nécessaire de commencer par comprendre les phénomènes régissant la corrosion "simple" en milieu agressif sur un matériau non contraint. Les expériences décrites dans ce chapitre ont été réalisées sur des éprouvettes et avec le montage décrits dans le chapitre précédent, à la différence près que la platine de traction n'a pas été utilisée pour sa fonction première mais uniquement pour fixer l'échantillon sur un support stable. Les phénomènes de corrosion étant très complexes sur un acier inoxydable polycristallin, le problème a été simplifié en fixant le pH autour de 7,5 par une solution tamponnée. En outre, une durée maximale des observations *in situ*, *i.e.* avec le nez de l'AFM plongeant dans la solution corrosive, a été fixée de manière à ne pas dégrader l'AFM. Les expériences ont été menées pour diverses concentrations de NaCl, qui sont précisées au cas par cas. En théorie, pour des concentrations faibles à moyennes, la piqûration est d'autant plus rapide que la concentration est élevée, ce qui peut être intéressant dans le cas de l'étude faite à potentiel de corrosion libre. Cependant, plus la concentration en sel est élevée, plus la probabilité de cristallisation de ces sels à la surface augmente, du fait de l'évaporation non négligeable de la solution au cours des expériences. La corrosion en milieu chloruré se produit en divers endroits, après un temps d'incubation. Cette section s'attache à relier les sites de nucléation de piqûres à des propriétés locales de la surface, qu'elles soient chimiques ou micro-structurales.

3.1 Comportement électrochimique en milieu chloruré

Bien que l'acier inoxydable 304L soit largement utilisé en industrie et que ses propriétés mécaniques et électrochimiques soient très bien connues, il est nécessaire de le caractériser dans les conditions expérimentales propres à l'étude. En effet, les valeurs du potentiel de corrosion libre, du potentiel de Flade ou de celui de piqure dépendent de nombreux paramètres expérimentaux, comme la géométrie des électrodes, la cellule électrochimique, l'agitation (absente ici), la solution ... Les courbes intensité-potentiel figure 3.1 ont été obtenues pour quatre échantillons préparés à l'identique, et exposés à une solution de concentration en ions chlorures de 9 g.L^{-1} . En ordonnées, l'intensité du courant est prise en valeur absolue. Le point d'inflexion à -230 mV (/AgCl) correspond au potentiel pour lequel le courant devient nul entre l'échantillon et la contre-électrode, c'est à dire au potentiel de corrosion libre. Les potentiels inférieurs et supérieurs à ce potentiel de corrosion libre seront qualifiés de cathodiques et anodiques respectivement. Quand le potentiel augmente à partir de ce potentiel de courant nul, la surface s'oxyde et forme un film passif qui limite le courant à une valeur stable : il existe une gamme de potentiel pour laquelle le courant reste constant, le plateau passif. À partir d'un certain potentiel, il peut apparaître un bruit électrochimique (sauts de courant formant des pics sur la courbe i/E) qui correspond à la formation de piqures métastables. L'origine de ces instabilités est bien connue : par endroit, des piqures se développent, la couche passive est donc localement détruite et le métal est mis à nu en contact avec la solution, ce qui provoque un saut de courant. Cependant la surtension de l'échantillon est encore suffisamment faible pour que cette zone piquée puisse se repasser, d'où un retour à une valeur du courant du plateau passif. Au potentiel de piqure, la repassivation n'a plus le temps de se produire et les piqures deviennent stables : elles croissent et se propagent, ce qui crée un courant anodique fort. Ce potentiel de piqure marque la limite supérieure du plateau passif.

La variation du potentiel de corrosion libre est minime d'un essai à l'autre ($-230 \text{ mV} \pm 10 \text{ mV}$). En revanche le potentiel de piqure varie d'un échantillon à l'autre, ce qui est dû au fait que chaque échantillon possède ses propres défauts. Nous avons détecté la formation de piqures pour une gamme de potentiels comprise entre 0 et $+300 \text{ mV}$ (/AgCl). Par ailleurs, l'incubation des piqures est un phénomène stochastique, ce qui rend les prévisions du moment de piquuration très incertaines. Cette incertitude est matérialisée sur les courbes par une dispersion des potentiels de piqure.

Au premier abord, il apparaît donc plus simple et plus reproductible d'étudier l'évolution de la surface en contact avec la solution corrosive au potentiel de corrosion libre, ce qui a aussi l'avantage d'offrir une cinétique lente facilitant les observations AFM *in situ*. En effet, il faut, dans les conditions standards du montage et en mode contact, environ 10 à 12 minutes pour constituer une image exploitable de la surface. Une cinétique lente favorise donc la détection des premiers stades de développement d'éventuelles piqures.

En conséquence, les expériences suivantes ont été réalisées :

- un témoin : un échantillon a été placé dans une solution de tampon borate sans chlorure et suivi *in situ* par AFM au cours du temps ;
- une série d'échantillons a été placée dans une solution tampon borate à diverses concen-

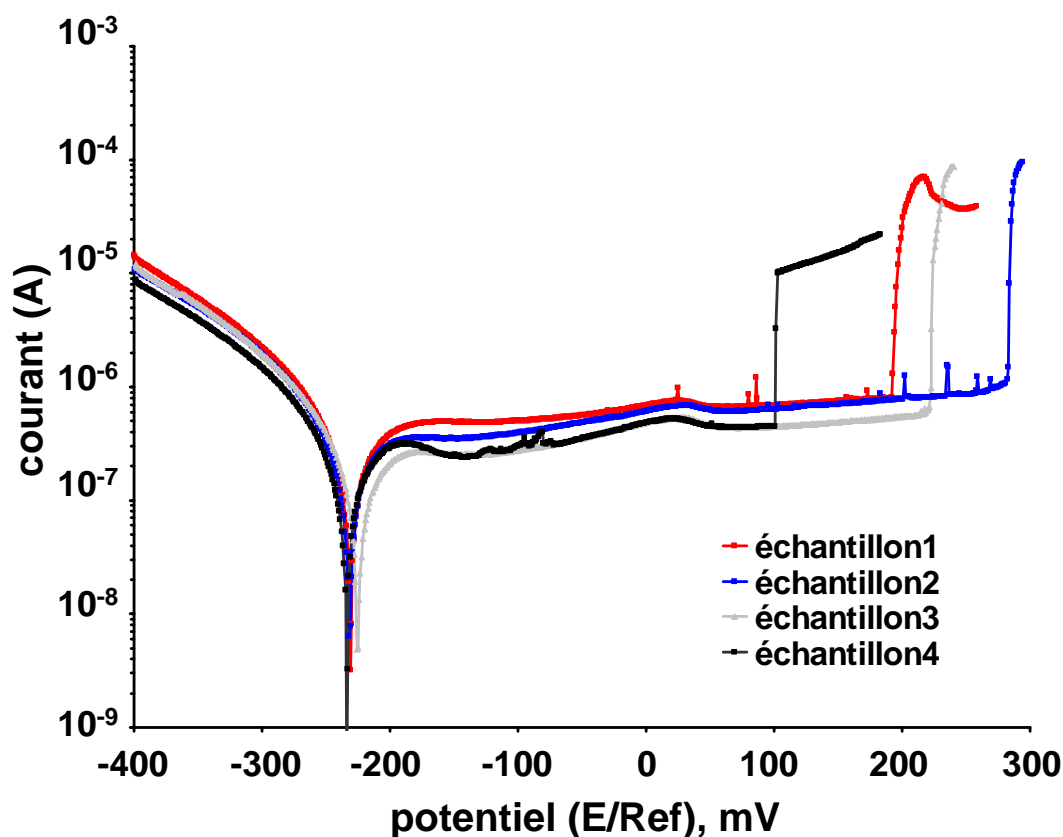


FIG. 3.1: Courbes intensité-potentiel réalisées sur 4 échantillons de 304L en solution chlorurée. $pH = 7,56$; $[NaCl] = 9 \text{ g.L}^{-1}$

trations de NaCl : 9 g.L^{-1} , 30 g.L^{-1} , 50 g.L^{-1} et 100 g.L^{-1} et suivie *in situ* par AFM au cours du temps.

Dans la durée impartie aux expériences, aucun changement de l'état de surface n'a été observé : ni altération de la surface par des pollutions, ni dépôt, ni piqûre. Ainsi, au potentiel de corrosion libre, quelle que soit la concentration en chlorures, la cinétique semble très lente. La durée d'incubation des piqûres, *i.e.* le temps nécessaire aux ions chlorures pour diffuser à travers la couche passive, est très supérieure à la durée des observations. Il est donc apparu nécessaire d'activer la corrosion localisée afin de diminuer ce temps d'incubation, au risque d'accélérer les cinétiques de formation de piqûres, donc de diminuer nos chances d'observer les toutes premières étapes de nucléation.

3.2 À potentiel contrôlé proche du potentiel de piqûre

Un moyen efficace qui permet d'obtenir une piqûration relativement rapide de la surface est de réaliser un balayage potentiodynamique de l'échantillon en solution vers les potentiels élevés. Le problème majeur réside alors dans le fait que le potentiel de piqûre varie d'un échantillon à

l'autre, d'où une nécessité absolue de contrôler en permanence le courant au cours du balayage. De manière à avoir un état de surface le plus reproductible possible d'un échantillon à l'autre, ceux-ci sont tous préparés selon le même protocole : une polarisation cathodique de 300 secondes contribue à enlever la couche passive (réduction de la surface), afin d'uniformiser l'état de surface puisque les échantillons n'ont pas été exposés à l'air ou en solution pendant la même durée avant l'expérience. Ensuite, un balayage en potentiel conduit à la formation d'un nouveau film passif, identique en épaisseur d'un échantillon à l'autre puisque la vitesse de balayage (1 mV.s^{-1}) est constante pour toutes les expériences.

L'idéal serait de se placer légèrement en dessous du potentiel de piqûre, afin d'observer les premiers stades de corrosion, tout en ayant une cinétique suffisamment lente pour permettre des observations *in situ* pertinentes. Dans les faits, il est plus facile de se placer au potentiel de piqûre, indiqué par le GAMRY par un saut de courant significatif. Le balayage en potentiel est alors stoppé et le potentiel fixé est appliqué. Dans certains cas, le potentiel choisi est trop élevé et soit la cinétique de piqûration est trop rapide, soit des précipités se forment sur la surface et en suspension dans la solution, empêchant toute observation correcte de la surface. L'expérience est alors à recommencer depuis le début ...

Au cours des expériences, l'apparition de piqûres a pu être observée et nous montrerons que les piqûres s'initient pour la plupart au niveau de défauts microstructuraux et/ou chimiques.

3.2.1 Piqûres aux joints de grains

Au début des expériences, les échantillons sont propres et leur microstructure est bien visible par AFM. Cette microstructure révélée sera utile pour distinguer les joints de grains. La corrosion aux joints de grains, autrement appelée corrosion intergranulaire, est un phénomène connu et relativement bien compris.

Sur la plupart des échantillons soumis au potentiel de piqûre en solution chlorurée, des piqûres se sont développées au niveau des joints de grains. Un exemple de piqûres aux joints de grains est présenté figure 3.2. De plus, il a été remarqué que ces piqûres se développent particulièrement bien au niveau des joints triples (cf flèches sur la figure 3.2).

En effet, la composition chimique diffère aux joints de grains, cette différence étant due à la ségrégation de certaines espèces au niveau des joints de grains, pour des échantillons ayant subi un traitement thermique de sensibilisation par exemple. Cette corrosion intergranulaire est en général due à la présence de carbures aux joints de grains, ce qui ne peut être le cas avec notre matériau (304L). Le phénomène observé n'est donc pas trivial, et demande explication. Ces joints de grains constituent des zones de fautes cristallographiques dues aux désorientations entre les grains. Le film passif étant formé en épitaxie avec la surface métallique [21], les fautes cristallographiques se répercutent, voire sont amplifiées, au niveau du film passif. Ces fautes constituent des failles dans lesquelles les ions chlorures peuvent migrer (et diffuser) plus facilement qu'à travers le reste du film passif environnant et ainsi constituer une zone de fragilisation du matériau, augmentant localement sa sensibilité à la corrosion. Partant de ces considérations, il est intuitif de penser que lorsque trois joints de grains se rejoignent la densité de défauts est plus grande, donc également la susceptibilité de cette zone à être attaquée par les ions chlorures.

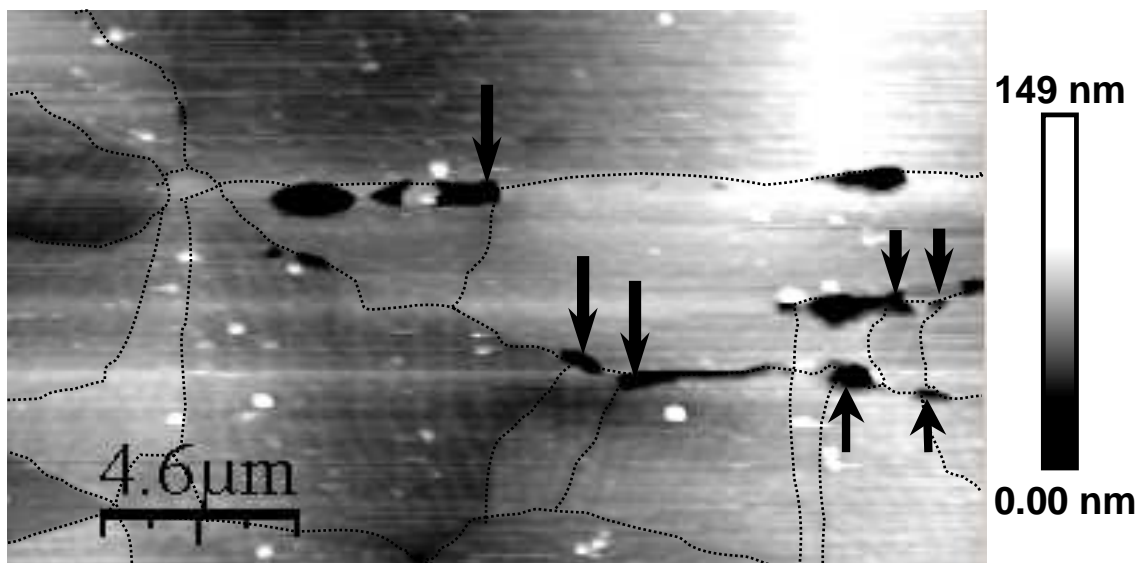


FIG. 3.2: Images AFM en mode contact de la surface après piqûres aux joints de grains. Les joints de grains sont soulignés par les traits en pointillé et les piqûres apparaissent en noir et sont de forme oblongue.

3.2.2 Piqûres au niveau des bords de marches préexistantes

Par ailleurs, certains échantillons possèdent des lignes à la surface, parallèles entre elles dans un même grain, formant des marches. Ces marches, comme nous le verrons dans le chapitre 4, sont le résultat de glissements de dislocations dus à une déformation plastique. Ces lignes ne devraient pas être présentes sur la surface polie. Cependant, comme les éprouvettes sont de faible épaisseur, elles se déforment facilement et il est possible qu'en les ôtant du support de polissage, elles aient été soumises à des contraintes dépassant localement la limite d'élasticité du matériau. Quoi qu'il en soit, ces marches ne gênent pas les observations, puisqu'elles constituent des objets linéaires réguliers et facilement discernables des défauts créés par la corrosion. De plus, il peut être intéressant de voir si ces aspérités régulières de surface forment à elles seules des sites privilégiés de corrosion. On peut en effet penser que certaines espèces chimiques, comme les chlorures, vont avoir tendance à s'accumuler au bord ou au creux des marches et ainsi favoriser l'amorce de la corrosion.

Bien que plus rarement observé, ce type de piqûres a été mis en évidence sur des matériaux déformés plastiquement au préalable, puis relaxés (cf figure 3.3). En effet, l'échantillon présentait déjà ces marches initialement. De plus, comme la surface a subi un balayage en potentiel, on peut supposer que le film passif est homogène sur toute la surface. La présence de piqûres sporadiques au niveau des marches ne s'explique donc pas par une rupture du film passif lors de la déformation plastique. Plusieurs phénomènes permettent d'expliquer cette forme particulière de piqûration.

Tout d'abord, si on admet que la croissance du film passif pendant le balayage potentiodynamique se fait en épitaxie avec la surface métallique, ce film ne se construira pas de la même manière sur une terrasse et sur un bord de marche. A la limite entre la terrasse et la marche peuvent alors se créer des fautes similaires à celles rencontrées au niveau des joints de grains,

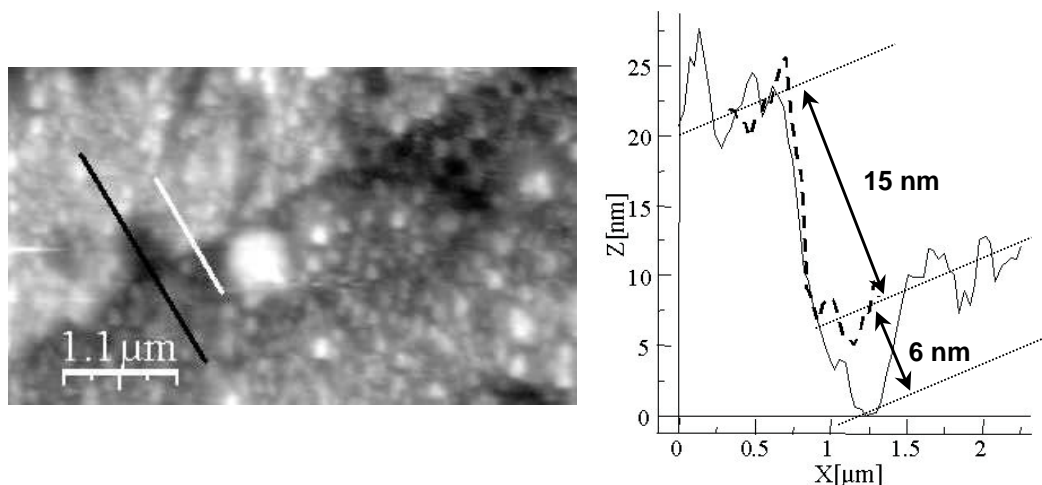


FIG. 3.3: Image AFM mode contact d'une piqûre au bord d'une marche de glissement préexistante avant l'essai. Deux sections perpendiculaires à la marche ont été tracées : suivant la ligne blanche, profil en pointillés, au niveau de la marche non corrodée et selon le trait noir, profil en continu, au niveau de la piqûre. La différence de hauteur due à la présence de la piqûre au pied de la marche, donc la profondeur de la piqûre, est d'environ 6 nm.

augmentant ainsi la susceptibilité du bord de marche vis à vis de la corrosion. Ensuite, il est fort probable que ces marches constituent à elles seules un défaut de surface induisant une fragilisation locale de la couche passive, que ce soit lors de la formation de celle-ci ou aux potentiels élevés pour lesquels une piqûration de la surface est très probable. En effet, ces marches peuvent constituer en solution des zones de concentration des lignes de courant et créer un effet de pointe électrique. Cet effet de pointe peut ainsi éventuellement concentrer les lignes de courant à potentiel élevé et ainsi accélérer localement les phénomènes de diffusion d'ions chlorures à travers la couche passive. Dans les deux cas, les probabilités de piqûres au niveau de la marche seront élevées.

3.2.3 Piqûres au niveau de protubérances de surface

À l'issue du nettoyage des échantillons, la persistance de protubérances a été constatée à la surface de certains échantillons. Ces proéminences ne sont pas des accumulations de grains de silice colloïdale, qui ont un aspect caractéristique et sont facilement lavés sous ultra-sons dans l'eau distillée. Elles sont donc soit des impuretés ou des inclusions initialement présentes dans le matériau et révélées par le polissage mécano-chimique, soit des oxydes-hydroxydes formés préférentiellement lors de ce même polissage qui fait intervenir des réactions chimiques complexes. Cette question sera discutée plus loin. Toujours est-il que ne pouvant pas s'en affranchir et étant malgré tout capable d'observer la surface, les expériences de corrosion ont été menées selon le même schéma que précédemment.

La surface a été observée à sec, puis en solution au potentiel libre, puis au cours de la polarisation et de la montée en potentiel, jusqu'au potentiel de piqûre. La même zone de la

surface a été suivie pendant le balayage, et les résultats sont exposés figure 3.4. Cette zone est

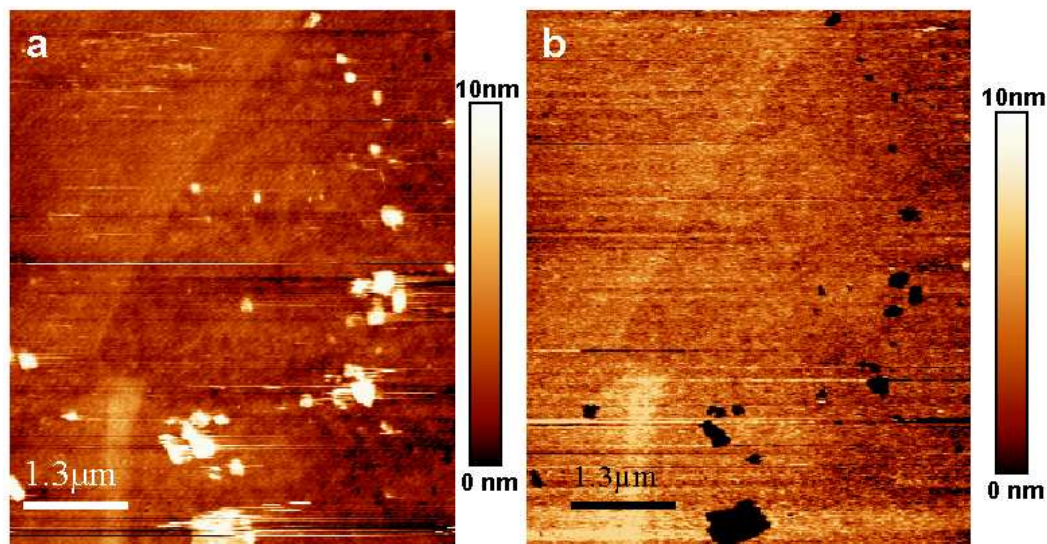
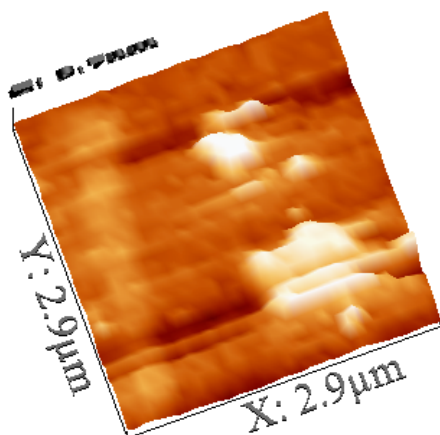
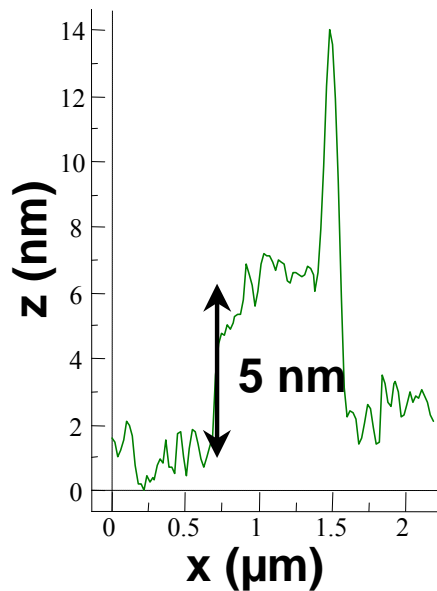


FIG. 3.4: Piqûration de la surface au niveau de proéminences. a) image de la surface au potentiel de corrosion libre et b) image de la surface après 15 minutes au potentiel de piqûre.

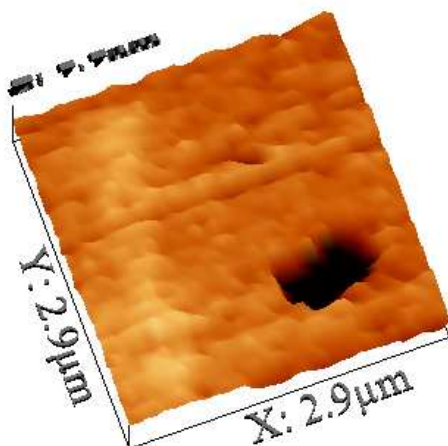
particulièrement facile à suivre grâce au chapelet d'îlots (en clair sur la figure 3.4a) et aussi grâce aux joints de grains présents en bas à gauche. En comparant les figures 3.4.a et 3.4.b, on constate qu'au potentiel de piqûre, après une exposition de 15 minutes à une concentration en NaCl de 30 g.L^{-1} , le chapelet d'îlot s'est transformé en un chapelet de trous. L'observation à plus petite échelle montre que ces îlots avaient une hauteur d'environ 5 nm et qu'ils ont laissé place à des trous (piqûres) d'au moins 20 nm de profondeur (cf figure 3.5). Chaque trou est associé à l'emplacement d'une protubérance observée préalablement au potentiel libre. Ce phénomène n'est pas unique, puisqu'il a été observé sur d'autres échantillons présentant ce genre de proéminences, ainsi qu'en d'autres endroits sur un même échantillon. On peut en déduire que la formation, l'initiation, de piqûres est favorisée par la présence de ces objets en relief sur les images à potentiel libre. La littérature rapporte ce type d'activation de piqûre par des inclusions de MnS [26,86,87,89,138,143], des inclusions d'oxydes [27] ou des précipités [22,23,149]. Cependant dans le cas de l'inox 304L choisi, tout précipité de carbures de chrome est inconcevable (ou alors très isolé), en tout cas pas avec une fréquence aussi élevée sur la surface, ainsi que toute inclusion de MnS. La composition chimique de ces protubérances reste à déterminer, mais leur taille est trop petite comparée au faisceau d'électrons utilisé dans les analyses de type EDX. En effet, le faisceau d'électrons en EDX a un diamètre typique de 2 à 3 μm . Il a été supposé que ces protubérances sont des agglomérats d'oxydes-hydroxydes. Ces agglomérats sont solidaires de la surface, car ils ne sont pas poussés par la pointe AFM au cours du balayage. L'origine de ces agglomérats est encore inconnue. Cependant, il est plausible qu'ils soient formés au cours de la seule phase de préparation faisant intervenir de la chimie, *i.e.* le polissage mécano-chimique. L'analyse des images obtenues en friction sur la même zone au potentiel de corrosion libre, puis



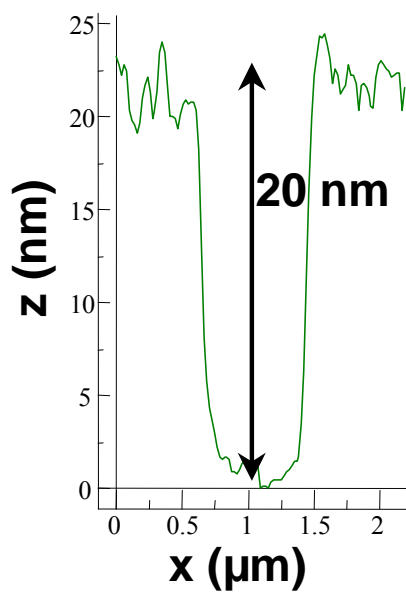
(a) Image AFM topographique 3D d'un îlot. Échelle verticale : 3 nm.



(b) Profil associé à (a).



(c) Image AFM topographique 3D d'un trou. Échelle verticale : 8 nm.



(d) Profil associé à (c).

FIG. 3.5: Images 3D comparatives de la même zone à potentiel libre (a,b) et au potentiel de piqûre (c,d).

au potentiel de piqûre montrent que ces agglomérats sont des objets différents de la matrice. Le contraste visualisé sur la figure 3.6 peut être dû à une différence de rugosité locale ou à une différence de composition chimique. Quoi qu'il en soit, la matrice donne le même contraste entre les deux images prises aux deux potentiels. Le contraste est même inversé au niveau des îlots entre les deux images, ce qui peut être interprété comme un changement local de la chimie.

Le polissage mécano-chimique fait en effet intervenir la réactivité chimique de la surface, révélant ces proéminences de composition chimique différente de celle de la matrice (en l'occurrence le film passif). Ces points blancs vus sur les images AFM en mode topographique au potentiel de corrosion libre sont par exemple des hydroxydes, le reste de la surface étant de l'oxyde. Lors du balayage en potentiel, il y a disparition de ces hydroxydes. Ensuite deux mécanismes peuvent être proposés pour expliquer la formation des trous dans la surface à l'emplacement de ces hydroxydes. Dans un premier cas, nous envisageons que les hydroxydes, une fois dissous, vont laisser place à un trou dans la surface, qui va se passiver. Nous aurions alors la présence de trous à ces endroits. Dans le deuxième cas de figure, la présence de ces hydroxydes est due à une réactivité locale de la surface différente. Ces hydroxydes se seraient alors formés pendant le polissage à la silice colloïdale, puis se dissolvent pendant le balayage anodique. Ces zones étant localement plus réactives que le reste de la matrice, il est plausible que leur susceptibilité à la piqûration soit plus élevée. Les trous seraient alors des piqûres de corrosion.

D'autres expériences présentant ce type de proéminences, non présentées ici, montrent que lors du balayage en potentiel, les points blancs disparaissent sans laisser de trou, ce qui invalide la première hypothèse. Nous sommes donc dans le deuxième cas : la surface est localement plus réactive (défauts cristallins ou modification locale de la composition de l'alliage ou de la couche passive - modèle du "point defect" - par exemple) et induit la formation de dépôts d'hydroxydes pendant le polissage mécano-chimique. Ensuite, les piqûres vont se développer de manière préférentielle au niveau de ces zones réactives. Cette suggestion est confortée par

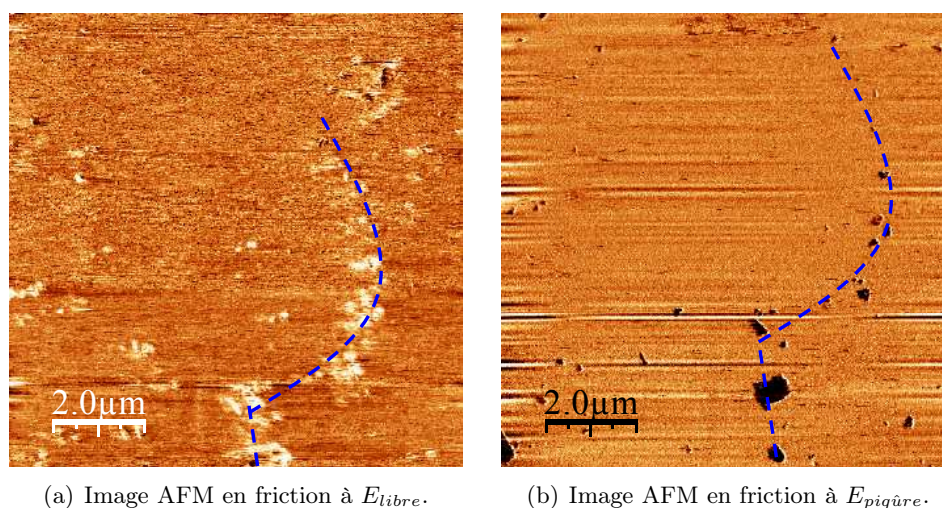


FIG. 3.6: Contrastes observés en friction au potentiel libre et au potentiel de piqûre pour la même zone au niveau du chapelet d'îlots.

les images en friction. En effet, si nous étions dans le premier cas, le fond des trous serait un film d'oxydes similaire au film recouvrant le reste de la surface, et nous n'observerions pas de contraste en friction. Or ce contraste existe (figure 3.6.b) et signe une nature chimique différente de la surface à ces endroits. Cette différence peut être imputée à la présence de piqûres (espèces chimiques différentes accumulées dans la piqûre par rapport au film d'oxyde passif).

3.2.4 Influence de l'écrouissage

Afin de reconnaître et d'isoler les différents paramètres influençant l'initiation de la corrosion sous contrainte (développée au chapitre 5), nous avons voulu, dans un premier temps, étudier l'impact de l'écrouissage dû à la préparation de surface. Le polissage mécanique peut en effet induire un écrouissage de l'acier inoxydable en surface sur des profondeurs de 5 à 20 microns. Des études récentes montrent que les contraintes résiduelles de surface jouent un rôle dans l'initiation de la corrosion localisée, notamment dans la formation des piqûres de corrosion [135,150]. En effet, Mary *et al.* montre avec la technique de la micro-électrode locale et par simulations aux éléments finis, avec une résolution de l'ordre de la dizaine de microns, que les contraintes de surface, et plus particulièrement les gradients de contraintes, jouent un rôle important sur la susceptibilité à la piqûration en un endroit donné. La série d'expériences ci-dessous met en exergue l'influence de ces contraintes résiduelles de surface à des échelles submicroniques, et plus particulièrement celles dues à l'écrouissage de surface induit par le polissage mécanique.

3.2.4.1 Corrosion sans contrainte résiduelle de surface

Dans cette optique, il convenait de faire un "blanc", c'est-à-dire d'étudier le comportement électrochimique et la piqûration d'un échantillon dépourvu de contraintes résiduelles de surface dues au polissage mécanique. Un moyen simple et efficace permettant d'enlever toute trace d'écrouissage de surface est le polissage électrochimique.

Ce traitement a ainsi été appliqué à des échantillons d'acier 304L, préalablement polis mécaniquement jusqu'à $1\ \mu m$ à la pâte diamantée. Les conditions expérimentales furent les suivantes : 30V, 5A pendant 10 minutes pour chaque échantillon. Les dimensions des échantillons étant de $57 \times 19\ mm^2$ soit $22\ cm^2$, cela nous donne une densité de courant de $230\ mA.cm^{-2}$. La charge échangée en 10 minutes est ainsi de $230.10^{-3} \times 600 = 138\ C.cm^{-2}$. En assimilant l'acier inoxydable à du fer pur, de valence égale à 3, nous avons alors dissout en 10 minutes : $138 / (3 \times 96500) = 4,8.10^{-4}$ mol d'acier d'une surface de $1\ cm^2$. La masse volumique de l'acier étant assimilée à $7,89\ g.cm^{-3}$ et la masse molaire associée d'environ $56\ g.mol^{-1}$, enlever $4,8.10^{-4}$ mol d'acier à $1\ cm^2$ correspond à enlever $(4,8.10^{-4} \times 56) / 7,89 = 3,4.10^{-3}\ cm$, soit une épaisseur de métal dissous d'environ $34\ \mu m$. Cette épaisseur enlevée lors du traitement par polissage électrochimique est donc supérieure à celle affectée par l'écrouissage de surface. Nous avons donc bien supprimé la zone écrouie de surface due au polissage mécanique. Le comportement de ces échantillons en solution chlorurée sera donc celui d'un échantillon témoin dépourvu de contraintes résiduelles surfaciques.

La morphologie de surface après ce polissage électrolytique étant insuffisante pour les observations AFM, il convient de polir les échantillons à la silice colloïdale, qui n'induit aucun

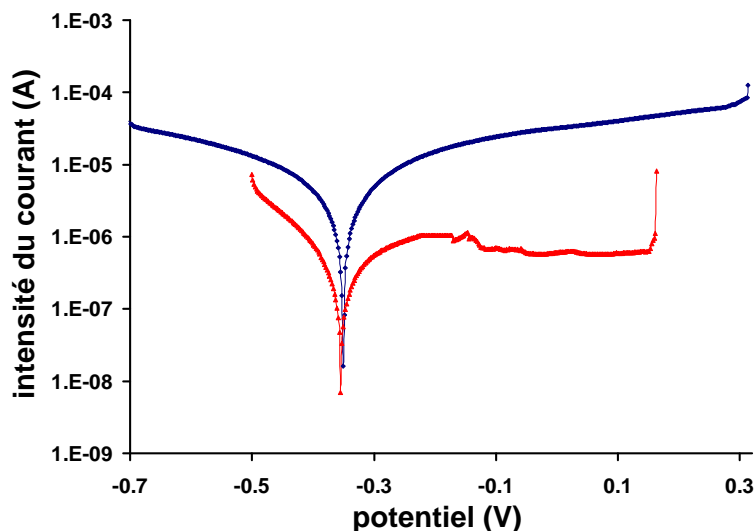


FIG. 3.7: Courbes i/E montrant la similitude des potentiels de corrosion libre. $[NaCl] = 30 \text{ g.L}^{-1}$, vitesse de scan : 1 mV/s .

écrouissage de la surface (polissage doux, mécanisme mécano-chimique faiblement abrasif). Ce polissage à la silice colloïdale permet en outre de supprimer la couche externe de la surface. En effet, la composition de la surface après polissage électrochimique est différente de celle du matériau brut (enrichissement en Cr des oxydes de surface lors du polissage électrolytique), comme le montrent les analyses XPS de la surface polie par voie électrochimique dans la deuxième partie de ce travail (chapitre 6). Le polissage à la silice colloïdale permet ainsi d'éliminer cette couche d'oxyde susceptible de modifier le comportement électrochimique du matériau. De fait, lors de la pré-polarisation cathodique destinée à enlever les oxydes de surface, seul l'oxyde de fer est réduit : l'oxyde de chrome ne l'est pas. Une surface enrichie en chrome (après polissage électrolytique) réagira donc différemment.

Cette préparation méthodique nous a permis de contrôler l'état de surface et ainsi d'obtenir un comportement électrochimique des échantillons reproductible, c'est-à-dire d'obtenir des valeurs de potentiels de corrosion libre répétables au cours des expériences (-330 mV cf les courbes i/E obtenues figure 3.7).

Les essais sur les échantillons dépourvus de contraintes superficielles dues au polissage mécanique ont été menés selon la méthode décrite précédemment.

La figure 3.8 montre une zone de la surface de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ avant et après piqûration. À gauche, il s'agit de la surface au potentiel de corrosion libre avant piqûration, et à droite après piqûre. En utilisant, comme dans le chapitre 3, les ondulations de la surface caractéristiques du polissage mécano-chimique, la microstructure de l'acier peut être facilement retrouvée. On constate que la surface initiale ne présente aucune rayure ni aucun signe de déformation plastique (aucune ligne de glissement), et un examen à plus fort grossissement n'indique aucun relief supplémentaire. Après piqûration, la surface ne semble pas avoir évolué (ormis la présence des piqûres). On remarque deux types de piqûres : de grosses piqûres oblongues, et de petites piqûres circulaires.

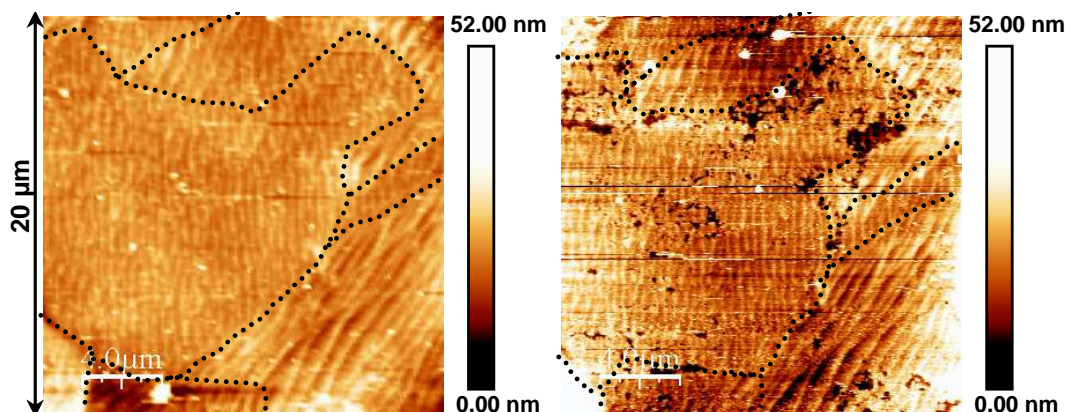


FIG. 3.8: Images AFM en mode contact de la surface avant et après piqûration en solution $[\text{NaCl}] = 30 \text{ g.L}^{-1}$.

En fait, les piqûres apparaissent sur deux types de sites : aux joints de grains (grosses piqûres) et à l'intérieur des grains. Les joints de grains sont matérialisés en pointillés sur la figure 3.8. Les piqûres à l'intérieur du gros grain central semblent réparties aléatoirement. Cependant, certaines d'entre elles sont corrélées à de petites protubérances de la surface initiale, rappelant celles évoquées dans le paragraphe précédent. Sur tous les échantillons dépourvus de couche écrouie, uniquement ce type de piqûration (aux joints de grains et "aléatoirement" au centre des grains) a été observé. Qu'en est-il pour des échantillons lisses mais écrouis par la phase de polissage mécanique ?

3.2.4.2 Corrosion sous contraintes résiduelles de surface dues au polissage mécanique

Un suivi par balayage électrochimique anodique strictement similaire à celui réalisé pour les expériences précédentes a été mené sur des échantillons dont la couche écrouie n'a pas été supprimée. Le potentiel de corrosion libre n'est pas parfaitement répétable, d'où la présentation d'une courbe type figure 3.9.

On constate que le potentiel de corrosion libre se situe à -230 mV . Pour les potentiels compris entre -230 mV et -170 mV , la courbe fait une bosse, qui correspond à l'activation du fer (oxydation de Fe^0 en Fe^{2+} et Fe^{3+} et de Cr^0 en Cr^{3+} essentiellement). Dans cette gamme de potentiels, la surface se dissout et forme progressivement un film passif composé d'oxydes et d'hydroxydes de Fe et Cr. Au-delà de -170 mV , le film passif se forme. Sur le plateau passif (entre -170 mV et $+100 \text{ mV}$), le courant (ici 7.10^{-7} A) reste constant, étant limité par la vitesse de diffusion des ions à travers le film passif vers le métal. Nous considérerons que le front de l'interface film passif - solution se propage vers le métal massif au cours du temps, ainsi que l'interface film passif - métal. La piqûration stable se déclenche vers $+230 \text{ mV}$ dans le cas de cet échantillon.

La figure 3.10 montre une image AFM *in situ* de la surface initiale de l'échantillon au potentiel libre. On remarque tout d'abord la planéité de cette surface (dynamique verticale de 10 nm seulement), puis que l'on retrouve la surstructure en ondelettes due au polissage à la silice

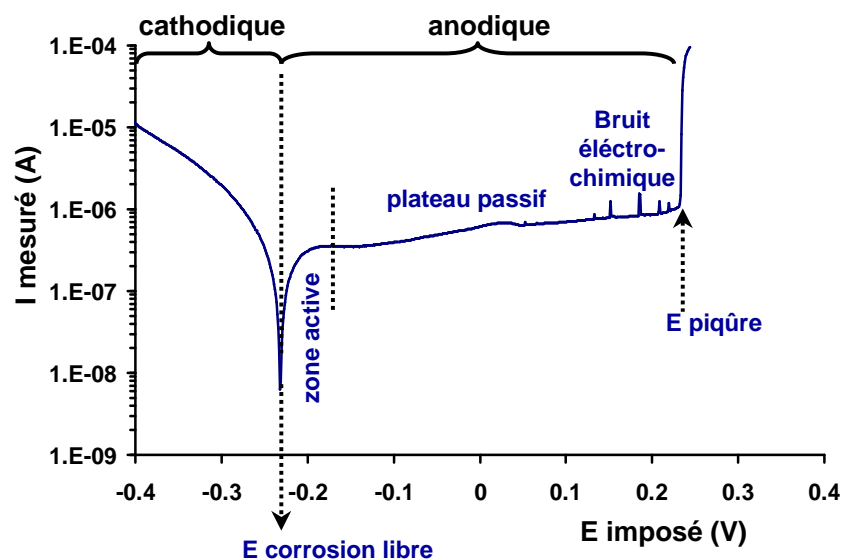


FIG. 3.9: Courbe i/E obtenue pour l'échantillon écroui, $[\text{NaCl}] = 9 \text{ g.L}^{-1}$.

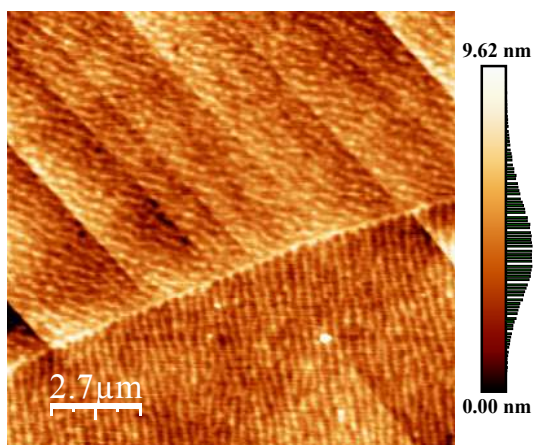


FIG. 3.10: Image AFM montrant l'état de surface de l'échantillon écroui par polissage mécanique puis poli à la silice colloïdale avant le balayage en potentiel (à E_{corr}).

colloïdale (la surface de contact entre les échantillons et le drap de polissage étant différente, la période et l'amplitude des oscillations sont différentes de celles observées dans le paragraphe précédent). Sur cet échantillon cependant on note une différence avec le témoin : on voit des lignes parallèles. Les lignes parallèles sont des lignes de glissement, certainement apparues sur la surface lorsque l'on a détaché l'échantillon du socle de polissage (une légère torsion peut facilement déformer plastiquement l'échantillon). Aucune rayure n'a été observée sur la surface étudiée.

Au cours de l'imagerie par AFM de la surface pendant le balayage en potentiel, une impureté s'est accrochée sur la pointe, et nous avons dû changer de zone d'observation afin de s'en affranchir. La surface d'origine étant homogène, on peut considérer que les observations faites précédemment s'appliquent à la zone visualisée maintenant. Au potentiel de piqûre (ici +230 mV), la surface a l'aspect surprenant présenté dans la figure 3.11. Grâce aux lignes de glissement, on peut distinguer sur l'image de gauche un joint de grains, matérialisé par les pointillés. On constate aussi que la surface est sévèrement piquée. L'image de droite a été réalisée en zoomant avec l'AFM sur la zone visualisée à gauche. On constate sur cette image que les piqûres ne sont pas réparties aléatoirement sur la surface mais semblent alignées selon des directions bien définies. Ces alignements de trous sur la surface coïncident avec des micro-rayures révélées sur la surface. Ces rayures étaient absentes de la surface initiale avant le balayage en potentiel. Une image de ces micro-rayures (figure 3.12) montre qu'elles ont une profondeur moyenne de 8 nm pour une largeur moyenne de 150 nm. Les dimensions de ces objets, notamment leur profondeur, étant du même ordre de grandeur que la dynamique en z des images de la surface au potentiel libre, il est impossible de ne pas les avoir détectés s'ils avaient été présents dès le départ. On en déduit que ces rayures sont le fruit d'une révélation électrochimique d'objets invisibles topographiquement au niveau de la surface. Par ailleurs, on observe sur la figure 3.12 des petits objets de forme identique recouvrant toute la surface, tous orientés de la même manière. Ces objets sont en fait des artéfacts dus à l'observation par AFM : la pointe a du être dégradée et l'apex n'est plus parfait et est usé, il a une forme donnée (pyramide tronquée à la pointe), qui

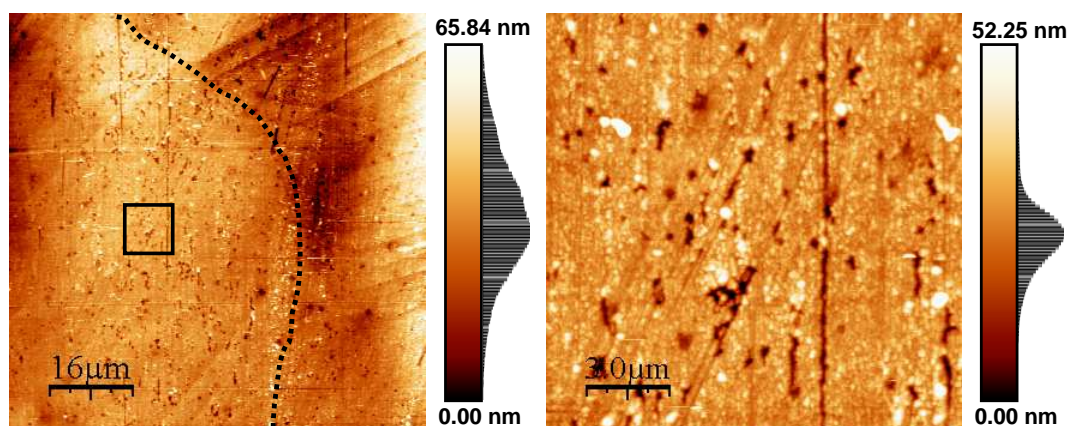


FIG. 3.11: Image AFM de la surface au potentiel de piqûre : les piqûres semblent alignées. À droite, un agrandissement de la zone encadrée sur l'image de gauche.

se répercute sur l'ensemble de l'image à chaque petite aspérité. Ce ne sont donc en aucun cas des nanocristaux d'oxyde formés lors du balayage électrochimique : dans ce cas, les nanocristaux auraient des orientations différentes selon le grain de métal qu'ils recouvrent puisqu'ils croissent en épitaxie avec le substrat [21, 60, 151].

Afin de confirmer cet effet d'alignement de piqûres le long de micro-rayures, nous avons fait une étude statistique sur 10 zones différentes de l'échantillon (exposées à la solution). Il apparaît alors qu'au moins 70% des piqûres formées sur la surface sont alignées à l'intérieur de ces micro-rayures. Il devient donc évident que l'apparition de ces micro-rayures et celle des piqûres sont liées. Une observation plus approfondie des surfaces piquées est nécessaire afin de déterminer deux choses : l'origine de ces micro-rayures et pourquoi les piqûres s'initient préférentiellement au niveau de ces micro-sillons.

3.2.4.3 Modélisation des phénomènes

A priori, on pourrait penser que ces micro-rayures ont une origine liée à la microstructure de l'alliage. La figure 3.13 montre la surface à plus fort grossissement au niveau du joint de grain (zoom numérique). La micro-rayure pointée par la flèche traverse le joint de grain sans dévier : elle n'est donc pas en relation avec la cristallographie locale. De plus, les dimensions de ces micro-sillons (largeur et longueur) ainsi que leur répartition et le désordre de leurs orientations laissent à penser que leur origine est liée aux rayures de polissage mécanique.

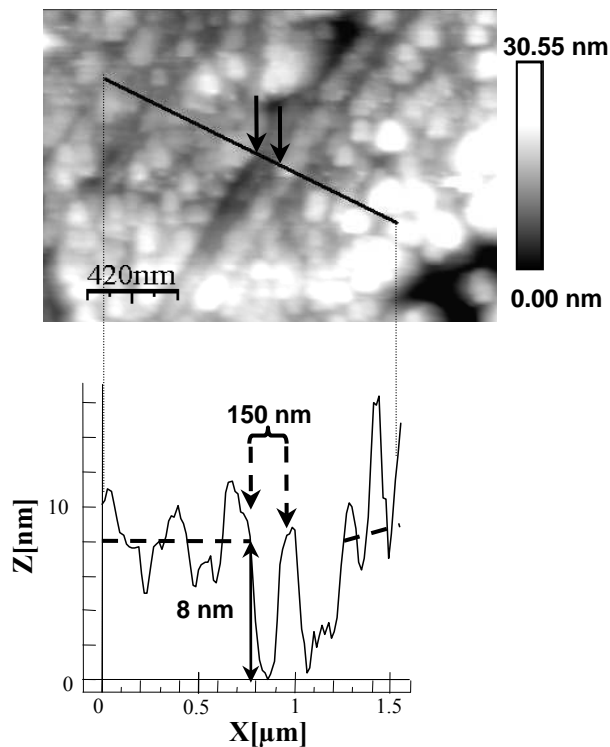


FIG. 3.12: Image AFM d'une micro-rayure et son profil. La largeur de la micro-rayure est d'environ 150 nm et sa profondeur de 8-9 nm.

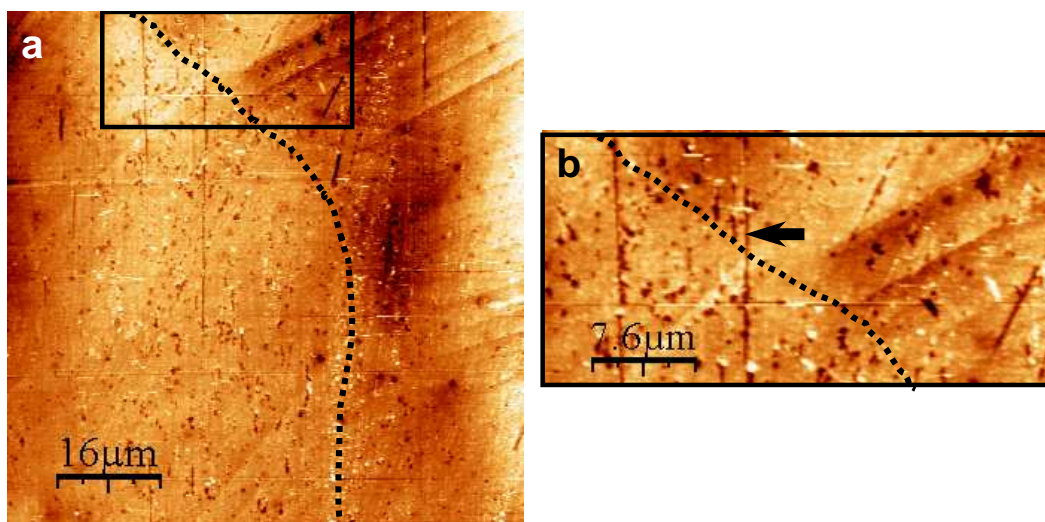


FIG. 3.13: Images AFM en mode contact de la surface après piqûration : à gauche, vue générale des rayures et des piqûres. À droite, l'image montre une micro-rayure (soulignée par la flèche) traversant un joint de grains (zoom numérique).

On peut ainsi émettre une hypothèse quant à la présence de ces micro-rayures en surface : lors du polissage mécanique, les grains de SiC ou de diamant laissent des rayures mésoscopiques sur la surface, et écrouissent le matériau sur une profondeur de quelques microns (5 à 20). Ensuite, les rayures mésoscopiques sont supprimées par le polissage à la silice colloïdale, mais les zones écrouies restent, en dessous des anciennes rayures mésoscopiques. La figure 3.14 schématise l'effet des différents traitements de surface sur les zones écrouies et les rayures mésoscopiques. On peut

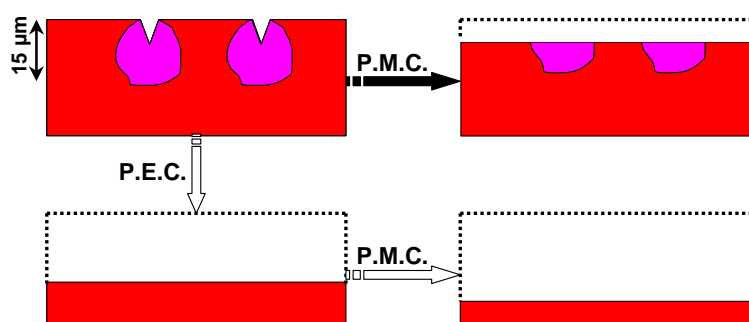


FIG. 3.14: Représentation schématique montrant l'impact des différents traitements de polissage sur la microstructure et les champs de contrainte en surface de l'éprouvette. P.E.C : polissage électrochimique ; P.M.C : polissage mécano-chimique.

alors supposer que ces zones écrouies auront une réactivité électrochimique différente des zones non écrouies (puisqu'elles sont révélées au cours du balayage en potentiel).

À ce propos, Li *et al.* ont montré par des mesures macroscopiques en sonde de Kelvin réalisées sur du laiton que le travail de sortie des électrons varie en fonction de la contrainte macroscopique appliquée à l'échantillon. La figure 3.15 montre en effet qu'en compression, le travail de sortie

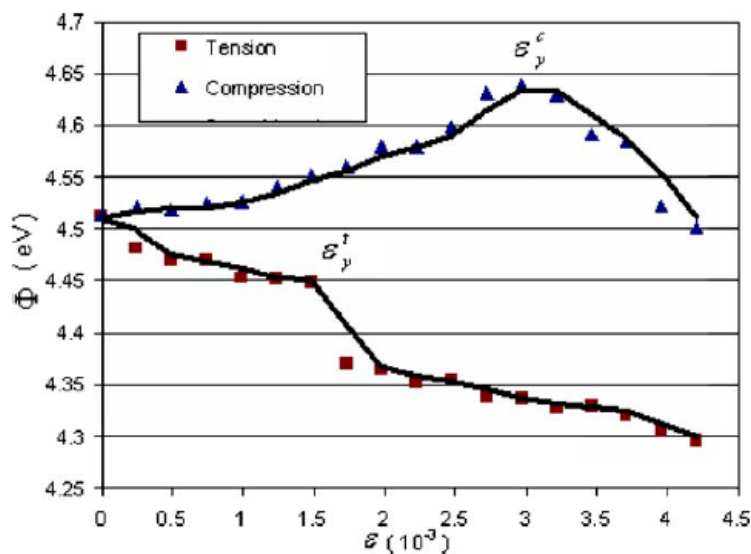


FIG. 3.15: Courbes expérimentales : évolution du travail de sortie macroscopique d'une surface de laiton en fonction du taux de déformation [152].

Φ_c augmente jusqu'à une valeur seuil correspondant à la limite d'élasticité en compression. Au-delà de cette valeur, le travail de sortie diminue quand on augmente le taux de déformation. En revanche, si l'échantillon est soumis à une déformation en tension, le travail de sortie Φ_t diminue avec la déformation et il existe une autre valeur seuil du taux de déformation pour laquelle on observe une rupture de pente. Ce nouveau seuil correspond à la limite élastique en tension. Li *et al.* [136,152] suggèrent que, dans le cas du matériau en compression, le puits de potentiel d'un électron devient plus profond quand les distances interatomiques diminuent, et inversement en tension, ce qui conduit à une augmentation du travail de sortie des électrons. Concernant les décrochements au niveau des limites d'élasticité, la diminution du travail de sortie est due à la présence de dislocations, au voisinage desquelles se trouvent des zones en tension. Comme nous le voyons sur la figure 3.15, les variations de travail de sortie sont de l'ordre de quelques 100 meV par rapport au matériau non déformé (Φ_m). Or nous pouvons considérer qu'une augmentation du travail de sortie des électrons correspond à une diminution du potentiel de surface. En effet, le travail de sortie correspond à l'énergie nécessaire pour amener un électron de son niveau de Fermi (dans le matériau) au vide : il correspond donc à la différence de potentiel entre le vide (référence) et le niveau de Fermi. L'augmentation du travail de sortie correspond donc à un abaissement du niveau de Fermi du matériau. En électrochimie, nous nous référons non plus au vide mais à la solution. En admettant que la solution ait un certain travail de sortie Φ_{sol} , inconnu, il sera indépendant de l'état d'écroutissage du métal. Le potentiel électrochimique que nous considérons est un potentiel thermodynamique : c'est en fait déjà une différence entre le potentiel de surface et la solution. La figure 3.16 schématise la situation : la référence est le vide, soit 0 eV. Soit V_m le niveau d'énergie de la surface du métal non contraint. Alors, si nous appliquons les résultats de Li *et al.* à ce modèle, V_c le niveau d'énergie de surface du métal en compression est inférieur à V_m

et V_t le niveau de Fermi de la surface en tension est supérieur à V_m . Le potentiel libre E_i étant égal à $V_i - V_{sol}$, quelle que soit la valeur de Φ_{sol} , nous aurons toujours $E_t > E_m > E_c$. Comme $V_m - V_c = 100 \text{ meV}$, nous aurons donc $E_m - E_c = (V_m - V_{sol}) - (V_c - V_{sol}) = 100 \text{ mV}$. Nous considérons que les résultats de Li *et al.*, obtenus sur un laiton, peuvent s'appliquer à l'acier inoxydable étudié.

Des expériences simples d'électrochimie nous permettent de corroborer cette vision théorique des choses. En effet, nous proposons d'étudier l'influence des contraintes de compression sur un échantillon de 304L au niveau du potentiel de corrosion libre, à comparer à celui d'un échantillon non contraint. Le grenaillage étant une pratique très courante pour écrouir des aciers (billage) en profondeur et en compression mais ne pouvant se faire dans des délais raisonnables, nous avons choisi de faire l'étude sur des échantillons de 304L légèrement différent du nôtre (0,2% de Mo au lieu des 0,35% dans nos échantillons) taillés en haltères plates. La première expérience consiste à mettre en solution tamponnée par du borate les deux échantillons, l'un écroui en compression et l'autre non, en condition de corrosion libre pendant 16 heures. Dans ce cas, nous mesurons $\Delta E = E_{grenaillé} - E_{témoin}$ en continu. Il s'avère que cette différence ΔE reste négative au cours du temps et égale à - 80 mV. Ce résultat expérimental est tout à fait cohérent avec les valeurs annoncées d'après les mesures de Li *et al.*. Cela signifie que le potentiel de corrosion libre de l'échantillon grenaillé (donc écroui en compression) est toujours inférieur à celui qui ne l'est pas (donc relaxé) : $E_m > E_c$.

La seconde expérience consiste à mettre les deux échantillons en couplage galvanique et à mesurer le courant s'établissant entre eux. Le sens du courant nous permettrait alors de distinguer

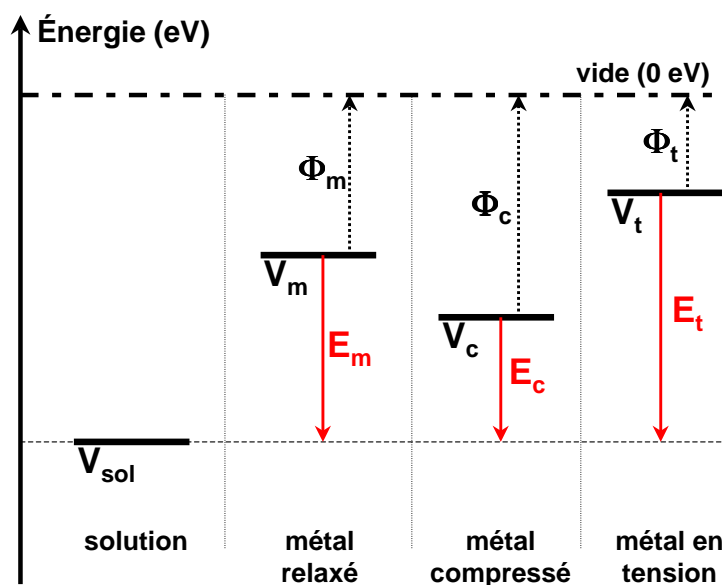


FIG. 3.16: Schéma représentant les travaux de sortie (Φ_i) et les niveaux de Fermi (V_i) de la solution, du métal non sollicité, du métal en compression et du métal en tension. Les potentiels électrochimiques (de corrosion libre) sont aussi représentés (E_i).

lequel des deux échantillons est anodique et lequel est cathodique. Les résultats concernant cette mesure du courant ne sont pas probants car chacun des échantillons est passivé dans nos conditions électrochimiques. La valeur du courant échangé est donc très faible et est cachée par le bruit électrique des appareils.

Suite à ces résultats, nous avons fait quelques essais de mesure du travail de sortie avec un microscope à sonde de Kelvin, sur des surfaces préparées comme pour nos expériences en AFM. Cependant, aucune signature des rayures n'a pu être détectée sur la surface. L'échec de ces mesures est sans doute dû à la difficulté de reproduire l'état de surface écroui sans rayure apparente au départ : en effet, le polissage mécano-chimique est une étape mal maîtrisée et l'épaisseur enlevée peut excéder celle des zones écrouies. Par ailleurs, il est possible que la sonde de Kelvin utilisée ait une faible résolution latérale. Ces expériences en sonde de Kelvin n'ont pas pu être reproduites faute de temps.

Revenons maintenant à nos observations AFM en ayant pour information supplémentaire que $E_m > E_c$. Rappelons que les micro-rayures sont apparues sur la surface après un balayage anodique dynamique, et que les piqûres se sont initiées en majorité à l'intérieur de ces rayures. Dans ce type de test électrochimique, l'initiation et la propagation des piqûres résultent d'une succession d'étapes :

- (a) : la polarisation cathodique détruit plus ou moins complètement le film natif ;
- (b1) : la polarisation dynamique anodique conduit à la formation d'une couche d'oxyde qui débute dès le potentiel de corrosion libre puisque le voltammogramme (courbe intensité-potentiel) ne présente pas de pic d'activité anodique ;
- (b2) : pendant la construction du film, des anions chlorures pénètrent dans ce film pour former plus ou moins rapidement des hydroxy-chlorures très solubles. Ce processus est stochastique, contrairement au processus de croissance de la couche d'oxyde.

Au niveau des zones écrouies, qui ont un potentiel de corrosion libre plus cathodique que celui des zones non écrouies, les processus de croissance de la couche d'oxyde (b1) et de pénétration des anions chlorures (b2) commencent plus tôt. Sur les zones non écrouies, les processus (b1) et (b2) débiteront plus tard. Cette interprétation est illustrée sur la figure 3.17.

Le film passif formé sur les zones écrouies aura toujours l'avance due à la différence de potentiel de corrosion libre entre les zones écrouies et celles qui ne le sont pas. En considérant que la formation du film d'oxyde se produit aux dépens du métal, le front de l'interface oxyde/solution va se propager vers le métal massif par rapport à la surface initiale, comme le montre la figure 3.18.i,ii. Cette avance conduit à la formation de creux sur la surface au niveau des zones écrouies : les micro-rayures. À condition que le courant passif soit identique pour une surface écrouie et une surface non écrouie, le film passif formé sur les deux types de zone va évoluer de la même manière. Ainsi, les rayures créées par le décalage en potentiel de corrosion libre vont persister tout au long du balayage dynamique (figures 3.18.iii,iv et v. Nous expliquons ainsi la formation et la présence des micro-rayures, qui correspondent aux zones écrouies par le polissage mécanique.

Par ailleurs, le processus de formation des hydroxy-chlorures étant un processus stochastique, il a plus de chance de se produire sur les zones passivées plus tôt, *i.e.* les zones écrouies. Ceci ex-

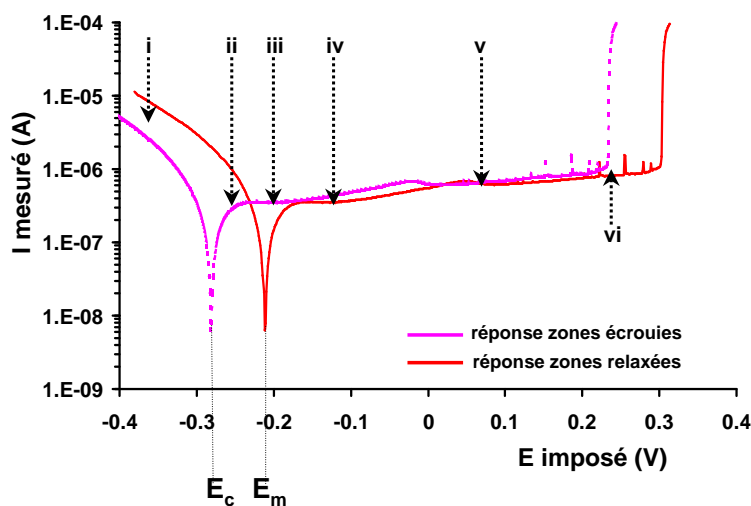


FIG. 3.17: Courbes modèles permettant d'expliquer la révélation des zones écrouies sous forme de rigoles (creux). Nous avons bien ici $E_c < E_m$.

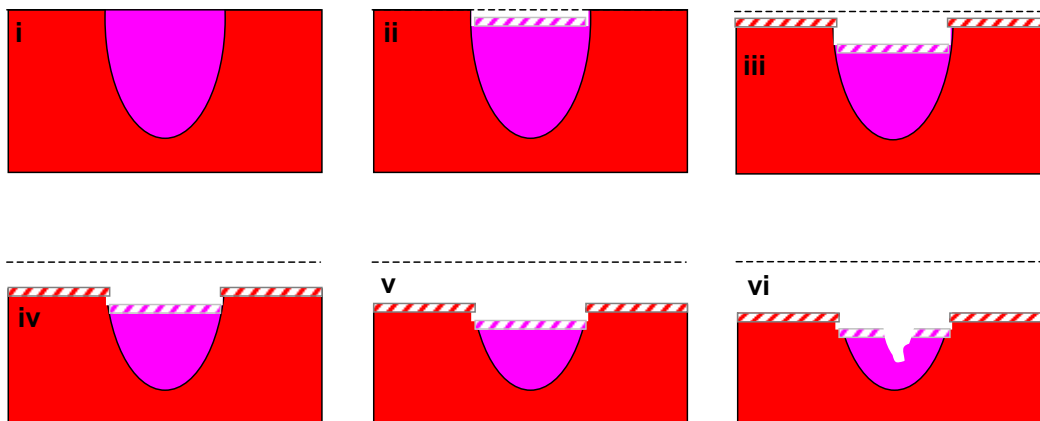


FIG. 3.18: Vue schématique en coupe au cours du balayage dynamique anodique de l'échantillon. (i) surface initiale; (ii) le potentiel appliqué est compris entre E_c et E_m : formation du film passif au niveau des zones écrouies; (iii) : le potentiel appliqué est supérieur à E_m : formation du film passif au niveau des zones non écrouies et avancée du film au-dessus des zones écrouies; (iv) et (v) : propagation de la couche passive; (vi) au potentiel de piqûre : piqûration préférentielle au niveau des zones écrouies. Les indices (i),(ii),(iii),(iv),(v) et (vi) correspondent à ceux donnés dans la figure 3.17. La zone écrouie est représentée en violet, les zones relaxées en rouge. Les films passifs sont hachurés.

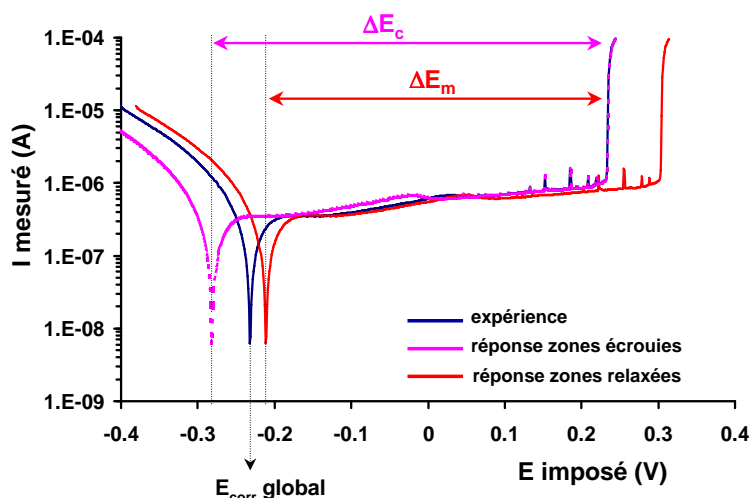


FIG. 3.19: Courbes modèles montrant la différence de surtension entre les zones écrouies et les zones relaxées au potentiel de piqure.

plique la formation des piqûres au niveau des micro-rayures (figure 3.18.vi). De plus, l'occurrence de cette formation n'est pas nulle sur une zone passivée plus tard, ce qui explique que seulement 70% des piqûres s'initient sur les zones écrouies. 30% s'initient sur les zones non écrouies, ce qui n'est pas négligeable.

En termes de surtension, paramètre souvent utilisé pour juger la résistance à la corrosion d'un matériau, nous pouvons aussi discuter du problème. En effet, sur la figure 3.17, nous avons seulement tracé les courbes modèles correspondant au comportement d'une électrode écrouie et d'une électrode non écrouie. Le signal recueilli pour notre échantillon comprenant un peu des deux types de surface est donc en quelque sorte la somme de ces deux signaux théoriques. Les trois signaux, dont la courbe expérimentale, sont représentés sur la figure 3.19. Nous relevons alors facilement que $(E_{piqûre} - E_c) > (E_{piqûre} - E_m)$. La surtension au niveau des zones écrouies est donc plus grande qu'au niveau des zones non écrouies, ce qui est cohérent avec la formation préférentielle de piqûres au niveau des zones écrouies.

3.2.5 Développement des piqûres

La préparation des échantillons nécessaires à l'étude de l'influence de l'écrouissage mécanique étant très difficile et surtout très peu reproductible, il n'a pas été possible dans le temps imparti de réaliser un suivi *in situ* de l'évolution des piqûres ainsi initiées au cours du temps. Malgré tout, la surface post-corrosion présente des piqûres à différents stades d'évolution, ce qui nous permet, par extrapolation, d'émettre des hypothèses quant à leur développement. En effet, on peut voir sur la figure 3.20 deux systèmes de piqûres à deux stades différents de propagation : à gauche, on observe un chapelet de piqûres alignées le long d'une micro-rayure, et à droite, une piqûre allongée le long d'une micro-rayure. On peut donc supposer que cette grosse piqûre oblongue est le fruit de la coalescence de plusieurs piqûres semblables à situées à gauche de la figure 3.20.

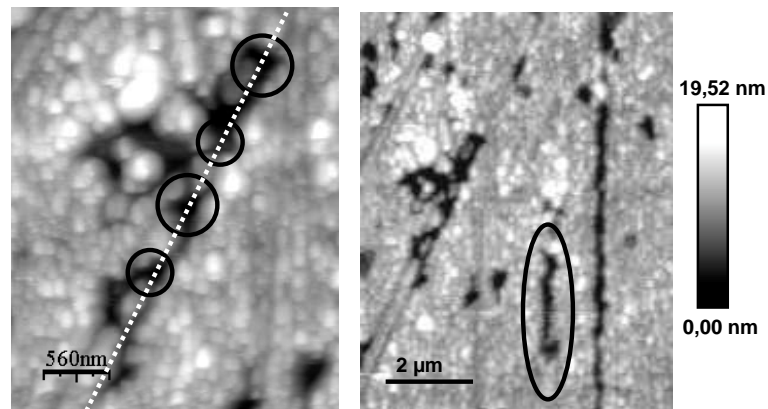


FIG. 3.20: Images AFM en mode contact de la surface écaillée après piqûration. À gauche, une série de piqûres alignées le long d'une micro-rayure. À droite, une piqûre plus avancée : les piqûres initiales ont coalescé.

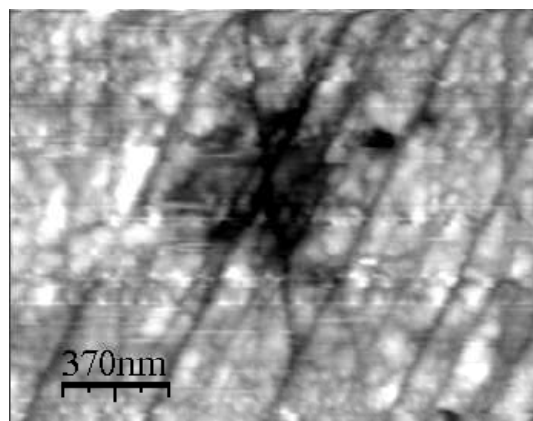


FIG. 3.21: Piqûre circulaire à l'intersection de plusieurs micro-rayures.

Pour une piqûre initiée à l'intersection de plusieurs micro-rayures (figure 3.21), la croissance se fait de même le long des rayures et finit par former un cratère ayant pour épïcêtre le point d'initiation. La croissance se fait *a priori* de manière concentrique.

Il ressort de ces observations post-mortem que la croissance des piqûres est plus facile le long des micro-rayures (cas de la coalescence linéaire), et que le cas échéant, elles peuvent aussi se développer sur des zones non écouées (illustrée par la formation de cratères circulaires et non de piqûres en étoile).

Pour la suite des expériences (suivi cinétique et CSC dans le chapitre 5), pour éviter ces phénomènes dus à l'écrouissage de la surface lors du polissage mécanique, les échantillons ont tous été traités par un polissage électrolytique intermédiaire entre le polissage mécanique et le polissage à la silice colloïdale.

3.3 Cinétique de croissance des piqûres

L'un des nombreux avantages des études *in situ* par AFM en solution sous potentiel contrôlé est qu'il est devenu possible de suivre en temps quasi-réel la propagation des piqûres, et notamment d'évaluer leur profondeur. La résolution verticale de l'AFM dans le montage permet de détecter des protubérances ou des creux en surface de l'ordre du nanomètre. Cependant, il faut nuancer les profils obtenus au niveau des creux et garder en mémoire que la profondeur réelle d'un trou pourrait être plus importante que celle donnée par l'AFM. En effet, la forme de la pointe étant en général pyramidale à base carrée dont l'extrémité a un rayon de courbure minimal de 10 nm, il est probable que la pointe n'atteigne pas le fond d'un creux étroit. Il en résulte que les valeurs en Z mesurées sur les profils sont des estimations minimales de la profondeur des piqûres (cf figure 3.22), dans le cas de piqûres étroites. Les profils n'en restent pas moins utilisables pour une étude de la croissance verticale des piqûres si elles sont suffisamment larges.

Cette étude cinétique a été réalisée à partir de résultats obtenus pour un acier inoxydable poli mécaniquement, puis électrochimiquement et mécano-chimiquement. Cet échantillon a subi un balayage potentiodynamique cathodique puis anodique. Les images ont été collectées *in situ* dans la solution de tampon borate contenant 30 g.L⁻¹ soit 0,5 mol.L⁻¹ de NaCl, au potentiel de piqûre valant ici + 250 mV.

3.3.1 Suivi *in situ* de piqûres au cours du temps

Lors de cette expérience, la surface a été observée à potentiel libre, puis au début du balayage en potentiel pour s'assurer de l'état de surface. Ensuite, afin de minimiser les interactions dues au passage et au frottement de la pointe sur la surface, la pointe a été rétractée pendant le balayage potentiodynamique, jusqu'à ce que le signal électrochimique montre un début de piqûration stable. La pointe a alors été remise en contact avec la surface et a commencé à la balayer pour former la séquence d'images présentée dans la figure 3.23. Les images de cette séquence ont été mises à la même échelle verticale tandis que le contraste et la luminosité sont réglés de manière à ce que le plan moyen de la surface figure en gris clair, afin d'accentuer le relief et de permettre une comparaison directe des images entre elles. Le balayage en X se fait de gauche à droite sur

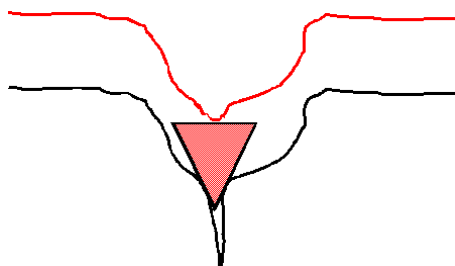


FIG. 3.22: Représentation schématique du profil mesuré par la pointe AFM (en rouge) à l'aplomb d'une piqûre profonde et étroite (en noir). La pointe bute sur les bords de la crevasse et ne peut pas descendre plus bas. Au vu des forces exercées sur les flans de la pointe, l'AFM se comporte comme si elle avait atteint le fond du trou.

toutes les images (il existe parfois un léger décalage entre le balayage gauche et le droit dû aux forces de friction) et le balayage Y se fait alternativement de bas en haut puis de haut en bas, de manière continue entre toutes les images. On constate à première vue que des piqûres se forment et se creusent, ce qui est matérialisé sur les images par un assombrissement progressif des zones correspondant aux piqûres. Il sera donc intéressant d'étudier l'évolution de la profondeur de ces piqûres en fonction du temps à partir de profils faits sur ces images. De plus, on remarque que ces piqûres ne s'élargissent pas de manière significative, l'évolution des formes étant principalement

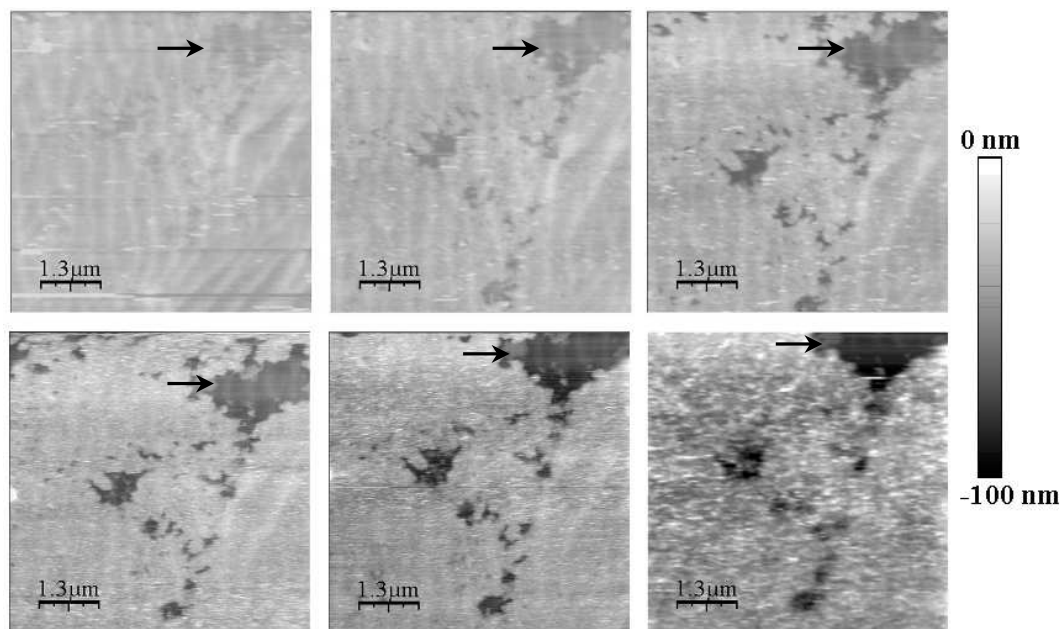


FIG. 3.23: Images AFM en mode contact au potentiel de piqûre. Les images se suivent de gauche à droite puis de haut en bas, 10 minutes environ séparent le début de chaque image. La zone observée fait $20\mu m \times 20\mu m$ et la dynamique verticale est la même pour toutes les images (environ 80 à 100 nm). Les piqûres se creusent au cours du temps.

due à la dérive de l'appareil. Les piqûres sont parfois déjà présentes sur la première image, c'est le cas de la grosse piqûre (flèche sur la figure 3.23). La présence de ces piqûres est due au fait qu'entre le moment où la piqûration a été détectée par voie électrique et celui où la pointe est entrée en contact avec la surface, il s'est passé environ 5 à 10 minutes, durée pendant laquelle les piqûres ont eu le temps de se propager, verticalement et latéralement.

Ces observations *in situ* par AFM au potentiel de piqûre montrent qu'une fois formées, les piqûres ont tendance à croître en profondeur plutôt que latéralement. Il y a une explication à cela. La piqûration comporte 3 étapes cinétiques :

- l'incubation : c'est la phase la plus lente, celle de la diffusion des ions chlorure entre autres dans le film passif, et l'accumulation de protons à l'interface film passif-métal ;
- la nucléation : cette phase est très rapide, elle consiste en une rupture locale du film passif, mettant en contact direct le métal et la solution
- la propagation : cette étape est rapide mais limitée si non entretenue par un débit constant de courant.

Cette dernière phase met en jeu la dissolution de l'alliage, qui est plus facile à attaquer que le film passif autour de la piqûre. Il en résulte que la piqûre se creuse plus vite qu'elle ne s'étend latéralement. Cette observation est en accord avec les conclusions tirées d'une étude post mortem en MEB par l'équipe de P. Ernst [15,81]. Dans cette étude, la phase de propagation est modélisée comme une succession d'étapes : une fois la piqûre initiée, celle-ci se creuse très vite, puis s'étend dans l'alliage de manière à former une hémisphère. L'alliage est rongé jusque sous la couche passive protectrice, qui se rompt alors, et ainsi de suite. C'est pourquoi certains faciès de piqûres présentent un trou central profond et des trous secondaires répartis sur des cercles concentriques autour de ce trou central.

Dans le cadre des expériences menées au laboratoire, ce genre de propagation n'a pas été observé car les durées d'exposition furent trop courtes, et les conditions peu sévères. L'évolution de la profondeur des piqûres est donc le paramètre le plus pertinent pour l'étude de leur croissance. Ce paramètre est couramment utilisé dans les modèles actuels, qui considèrent que la piqûre a une forme soit d'hémisphère soit de cylindre de rayon r , r étant aussi la profondeur de la piqûre. Une étude cinétique de la croissance des piqûres passe donc par la mesure de leur profondeur en fonction du temps.

3.3.2 Détermination du temps exact écoulé pour un profil donné

Les images AFM, contrairement aux clichés MEB ou optiques, ne reflètent pas la morphologie instantanée de la surface. En effet, le balayage de la pointe étant assez lent, entre deux passages "up and down" sur la même zone, il peut s'être écoulé un temps variable, fonction de la position de la zone dans l'aire observée. On ne peut donc pas se permettre de baser l'étude cinétique de croissance des piqûres uniquement sur la durée d'acquisition d'une image et considérer ces images comme des clichés instantanés de l'état de surface au moment où l'image est enregistrée. Voici donc la démarche suivie, illustrée par un exemple pour deux images consécutives d'une zone de la surface comportant 3 objets disposés différemment sur la surface.

Par exemple, si le balayage se fait de bas en haut pour la première image de la surface, et

de haut en bas pour l'image qui suit, et si la vitesse de balayage vaut 1 ligne par seconde, alors pour une taille d'image de 512×512 points, on a, en fonction des cas suivants, un laps de temps différent entre deux passages de la pointe au regard d'objets de la surface :

- observation d'un objet en bas de l'image, centré sur la 40^e ligne : la pointe continue son parcours vers le haut, soit pendant $512 - 40 = 472$ lignes (donc secondes en considérant la vitesse de balayage choisie) puis revient et passe à nouveau au dessus de l'objet après 472 secondes, ce qui donne une durée entre ces deux passages de 944 secondes ;
- observation d'un objet au milieu de l'image, centré sur la 256^e ligne : cet objet est à mi-chemin entre le bas et le haut de l'image, il faut donc $256 \times 2 = 512$ secondes pour que la pointe repasse au dessus de l'objet en question ;
- observation d'un objet en haut de l'image, centré sur la 462^e ligne : entre cet objet et le haut de l'image, il reste à parcourir à la pointe $512 - 462 = 50$ lignes, puis autant dans l'autre sens pour revenir sur l'objet, soit une durée entre deux observations du même objet de 100 secondes ;

Il résulte de ces calculs que sur deux images consécutives, deux visualisations d'un même objet peuvent être séparées de 2 à 1024 secondes, problème qui résulte du fait que le balayage en Y se fait "up and down". Si le balayage AFM se faisait "up and up", ce problème n'existerait pas et la même ligne entre deux images consécutives serait séparée par 512 secondes. De plus, deux images acquises à la suite l'une de l'autre peuvent être légèrement décalées à cause de la dérive horizontale des tubes piézo-électriques X et Y. Un objet n'est donc pas forcément fixe par rapport au cadre de l'image dans le temps, même si celui-ci ne bouge pas sur la surface. Il convient alors de faire les corrections nécessaires au cas par cas. La figure 3.24 résume ces constatations.

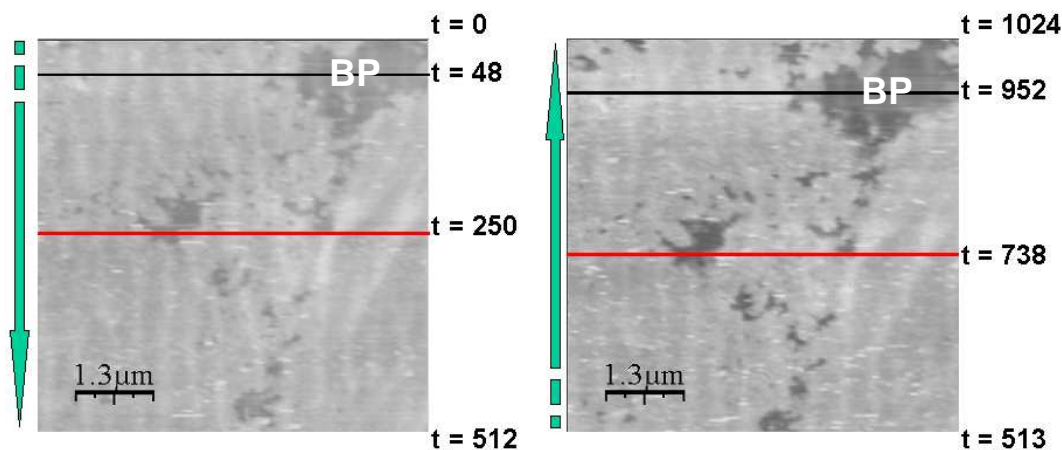


FIG. 3.24: Représentation schématique du temps écoulé en secondes entre deux passages de la pointe sur un objet pour deux images consécutives. Les flèches vertes indiquent la direction de scan selon Y. La dérive des tubes piézo-électriques induit un léger décalage en Y entre les deux images.

D'autre part, le suivi d'une zone a parfois été fait à différents grossissements au cours du temps, avec des alternances "grande image - petite image". Dans ce cas, la zone suivie en entier durant toute la "prise d'images" est la plus petite, avec la zone intéressante zoomée numérique-

ment à partir des images les plus grandes, mais l'échelle de temps reste celle de l'image d'origine.

Par conséquent, dans les études cinétiques qui suivent, les durées séparant deux mesures de la profondeur des piqûres sont variables pour une même piqûre et d'une piqûre à l'autre.

3.3.3 Cinétique

L'étude cinétique a été menée sur une vingtaine de piqûres suivies au cours du temps. Prenons par exemple la grosse piqûre (BP) en haut à droite présentée sur la figure 3.23 : la profondeur de la piqûre, mesurée à partir du profil donné par le logiciel d'exploitation WsXM, a été tracée en fonction du temps réel, ce profil étant tracé toujours au même niveau de la piqûre. L'évolution de la profondeur au cours du temps est représentée sur la figure 3.25. Il est remarquable sur cette courbe que la croissance de la piqûre est linéaire en fonction du temps, comme le montre la courbe de tendance en pointillés. Cette droite affine a une pente qui correspond à une vitesse de croissance estimée à $0,0186 \text{ nm.s}^{-1}$ dans le cas de cette piqûre. On constate d'autre part que cette droite ne coupe pas l'axe des ordonnées à l'origine, ce qui aurait pu être attendu dans le cas idéal. Ceci est dû au fait que la pointe AFM a été approchée après que le potentiel de piqûre a été atteint, ce qui a pu induire un décalage de quelques minutes entre le début de la piqûration et le déclenchement du balayage de la surface par la pointe AFM. Ceci explique pourquoi l'ordonnée à l'origine est positive et non nulle. Dans d'autres cas précisés plus loin, l'ordonnée à l'origine est négative. Comme une piqûre ne peut être qu'un creux dans la surface, on assimile cette valeur négative à 0 et on considère que la piqûre a démarré après le temps t_0 pris comme référence au déclenchement du balayage, au temps correspondant à l'intersection de la droite avec l'axe des abscisses. En effet, toutes les piqûres ne se déclenchent pas en même temps, le signal électrique perçu par le GAMRY étant un signal global à rapporter sur toute la surface en contact avec la solution.

Les résultats obtenus sur 7 piqûres sont rassemblés dans la figure 3.26. On en déduit que le comportement linéaire de la croissance des piqûres en fonction du temps est général et que l'évolution de la piqûre "BP" est représentative de la cinétique des premiers stades de piqûration. La pente de chacune des courbes de tendance donne une estimation de la vitesse de croissance. Ces valeurs pour les 20 piqûres étudiées sont rassemblées dans le tableau 3.1. La valeur moyenne globale de la vitesse de croissance des piqûres dans le temps des expériences, donc au cours des premiers stades d'initiation, est estimée à $0,0179 \pm 0,0051 \text{ nm.s}^{-1}$, soit environ $0,18 \pm 0,05 \text{ Å.s}^{-1}$.

De ces observations, deux points sont à discuter : l'aspect linéaire en fonction du temps de la cinétique et la valeur de la vitesse initiale de la croissance des piqûres. En effet, il est généralement admis que la cinétique de croissance de piqûres à potentiel libre (ce qui n'est pas notre cas ici) suit une loi en $t^{\frac{1}{n}}$ avec $n \in [2; 3]$, puisque le potentiel en fond de piqûre finit par tomber ("potential drop") [74, 79, 82, 83, 153]. Dans ce cas, le fond de la piqûre se repassive puis se dépasse et la piqûre reprend, etc. . . Cette succession de repassivation-dépassements ralentit la cinétique et lui donne sa forme en $t^{\frac{1}{n}}$. En effet, en corrosion libre, le courant s'établissant entre les zones cathodiques et les zones anodiques de la surface est constant. On peut alors discuter, en fonction de la forme des piqûres, de la valeur de n . La loi de Faraday appliquée à une piqûre

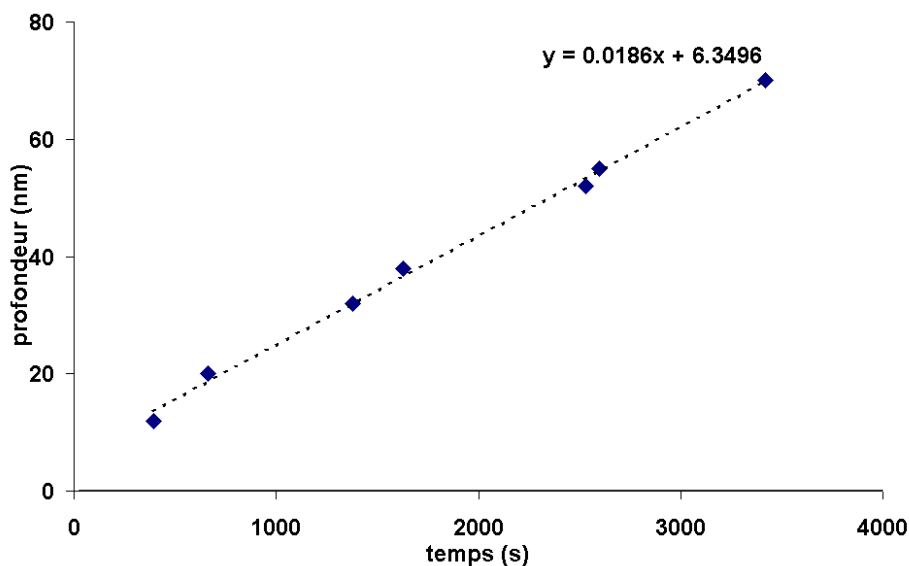


FIG. 3.25: Évolution en fonction du temps (s) de la profondeur (nm) de la grosse piqûre (BP). Le comportement cinétique est linéaire comme le montre la courbe de tendance tracée en pointillés. La pente de la courbe est assimilée à une vitesse de propagation, estimée à $0,0186 \text{ nm.s}^{-1}$.

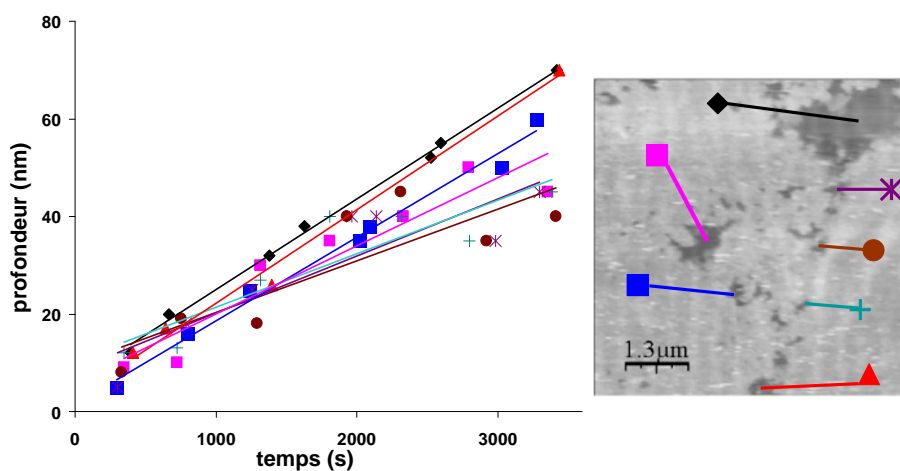


FIG. 3.26: Évolution en fonction du temps (s) de la profondeur (nm) de 7 piqûres différentes. Les points expérimentaux suivent un comportement linéaire. On peut en déduire que la cinétique de croissance des piqûres est linéaire en fonction du temps, quelles que soient les piqûres, sur la durée des expériences (3600 s).

numéro de la piqûre	vitesse de croissance ($nm.s^{-1}$)
BP	0,0186
SP1	0,014
SP2	0,0191
VSP1	0,0171
VSP2	0,0117
VSP3	0,0106
VSP4	0,011
EXP1	0,0243
EXP2	0,0153
EXP3	0,0143
EXP4	0,02420
EXP5	0,0233
EXP6	0,0073
EXP7	0,0171
EXP8	0,0197
EXP9	0,0202
EXP10	0,0219
EXP11	0,0234
EXP12	0,0223
EXP13	0,023
vitesse moyenne ($\text{\AA}.s^{-1}$)	erreur ($\text{\AA}.s^{-1}$)
0,179	0,051

TAB. 3.1: Vitesses expérimentales de croissances mesurées sur 20 piqûres par AFM *in situ*.

hémisphérique dans le cas d'un courant i constant, donne l'expression 3.1 :

$$2 \pi r^2 dr = Cste dt \quad (3.1)$$

avec r le rayon de la piqûre (les calculs sont détaillés plus loin). En intégrant cette relation, on voit naître l'équation 3.2, qui montre bien la croissance de r en $t^{\frac{1}{3}}$.

$$\frac{2}{3} \pi r^3 = Cste t \quad (3.2)$$

De la même manière, la valeur de $n = 2$ est obtenue pour une croissance circulaire d'une piqûre cylindrique, dans le cas où i est constant donc au potentiel libre.

Dans le cadre de nos expériences, les mesures sont effectuées sur des piqûres de très faible profondeur, ce qui nous autorise à penser que le potentiel en fond de piqûre ne diffère pas du potentiel de surface. D'autre part, comme les expériences sont menées à potentiel imposé loin du potentiel de corrosion libre et que la contre-électrode peut débiter un courant quoi qu'il arrive, la piqûration n'est pas ralentie. Dans l'hypothèse où le potentiel en fond de piqûre est le même

que celui imposé à l'échantillon, et si on considère que les piqûres sont hémisphériques, alors le modèle simple suivant montre la linéarité de la croissance des piqûres en fonction du temps.

Soit une piqûre hémisphérique de rayon r , de centre appartenant au plan de la surface. Le courant initial i a une valeur déterminable expérimentalement. On considère la perte de masse dans la solution provoquée par la dissolution homogène dans la piqûre amenant son rayon à $r + dr$. La masse "perdue" est exprimée par l'équation 3.5

$$dm = \rho dV \quad (3.3)$$

$$\text{avec } dV = 2 \pi r^2 dr \quad (3.4)$$

$$\text{soit : } dm = \rho 2 \pi r^2 dr \quad (3.5)$$

ρ étant la densité de l'acier inoxydable. D'autre part, on considère le courant i variable mais la densité de courant j constante (i varie en fonction de la surface conductrice en contact avec la solution). Ce courant est responsable de la dissolution de l'acier dans la piqûre. Pendant la durée dt , ce courant délivre une quantité de charges $dq = idt$. La constante de Faraday F est la charge d'une mol d'électrons, soit 96500 C.mol^{-1} . Si la valence effective de l'inox vaut z (valence = nombre d'électrons qu'il faut arracher à un atome du matériau pour l'oxyder, par exemple 2 pour passer de Fe à Fe^{2+}), alors la charge dq transforme $dn = (dq)/(zF)$ mol d'acier inoxydable pendant la durée dt . La perte de masse associée est exprimée dans l'équation 3.6, μ étant la masse molaire de l'acier inoxydable.

$$dm = \mu \frac{i dt}{z F} \quad (3.6)$$

En égalisant les deux expressions 3.5 et 3.6, on obtient l'égalité 3.7.

$$\rho (2 \pi r^2 dr) = \mu \frac{i dt}{z F} \quad (3.7)$$

La vitesse de croissance de la piqûre, $V_p = dr/dt$ peut donc être formulée selon l'équation 3.8, puisque $i = j * S$ avec S la surface de la piqûre de rayon r : $S = 2 \pi r^2$.

$$V_p = \frac{dr}{dt} = \frac{\mu j}{\rho z F} \quad (3.8)$$

Considérant que la densité de courant j est constante car le potentiel est constant sur toute la surface (y compris au fond de la piqûre), nous concluons que la vitesse de propagation de la piqûre est constante dans les hypothèses du modèle. Le calcul identique pour une piqûre de forme cylindrique croissant dans le sens de sa hauteur, ou radialement, conduit à la même constatation : $V_p = Cste$ car j est constant. Il en résulte que le comportement linéaire de la cinétique de piqûration dans la durée des expériences et aux échelles étudiées (les piqûres ne font pas plus de 70 nm de profondeur) est dû au fait que le potentiel en fond de piqûre est identique à celui en surface.

Notre détermination *in situ* par "profilométrie" AFM de la vitesse de croissance des piqûres V_p peut ainsi nous donner une information réelle sur la densité de courant les parcourant. Prenons

$\mu = 7,8$, $\rho = 56$, $z = 3$, $F = 96500$ et $V_p = 1,8.10^{-9} \text{ cm.s}^{-1}$. La densité de courant initiale au niveau des piqûres vaut alors $j_p^0 = 7,26.10^{-5} \text{ A.cm}^{-2}$, soit $73 \mu\text{A.cm}^{-2}$.

G. Engelhardt et D.D. Macdonald [82] ont utilisé un modèle plus complexe dans des calculs et des simulations effectués sur un acier inoxydable 316L dans $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl et à température ambiante, au potentiel libre. Ils font l'hypothèse que cet acier a une valence z égale à 3 et que la densité de courant initiale j_0 vaut $9,54.10^{-5} \text{ A.cm}^{-2}$. Avec ces valeurs, ils estiment que la croissance des piqûres sur une période de 5 ans se fera de 5,5 mm de manière linéaire si on occulte l'effet des sauts de potentiel en fond de piqûre, ce qui correspond à une vitesse de croissance de 1.1 mm par an. Soit une vitesse de propagation de $0,034 \text{ nm.s}^{-1}$, correspondant à une densité de courant initiale dans la piqûre de $95 \mu\text{A.cm}^{-2}$.

Toutefois, l'acier utilisé expérimentalement est différent de celui auquel se réfèrent les calculs et simulations. Alors comment expliquer une telle similitude ?

Dans un premier temps, considérons cette similitude confortante. En effet, l'acier inoxydable utilisé est un acier 304L "amélioré" (commercial) qui contient un peu de molybdène. De fait, à l'heure actuelle, aucune production de 304L basique n'est plus assurée au niveau industriel, et il aurait fallu, pour s'en procurer, commander une coulée spéciale à une fonderie. Nous avons donc pris cet acier légèrement amélioré (meilleure résistance à la corrosion qu'un 304L de base due à la présence de Mo) comme modèle et comme référence. Le fait que l'on trouve une faible quantité de Mo dans le 304L utilisé nous autorise à penser que son comportement vis à vis d'une solution corrosive se rapprochera de celui d'un 316L, qui, lui, comprend plus de Mo, d'où une similitude frappante entre les vitesses expérimentales de croissance des piqûres et celles obtenues par calcul. Par ailleurs, la vitesse mesurée expérimentalement est une valeur minimale, une sous-estimation, puisqu'on ne prend pas en compte ici les "effets de pointe" en fond de piqûre. Ainsi, l'erreur de mesure sur la profondeur d'une piqûre augmente avec le temps, et avec la profondeur de cette piqûre. La vitesse mesurée peut donc être une valeur minimale. Par conséquent, la vitesse de piqûration de la surface pourrait être légèrement plus grande que celle annoncée précédemment. Cette explication convient pour les toutes premières étapes de croissance des piqûres : la valeur initiale de la densité de courant mesurée expérimentalement à l'intérieur des piqûres est en bonne corrélation avec les estimations de Engelhardt *et al.* dans son modèle. Cependant, la similitude entre la vitesse de croissance mesurée expérimentalement sur de courtes durées et à faible échelle (quelques heures, quelques dizaines voire centaines de nanomètres) et celle estimée sur de longues durées à une échelle macroscopique (quelques mois voire quelques années, quelques centaines de microns) paraît troublante. En effet, nous pourrions être tenté de dire que l'ordre de grandeur des vitesses étant similaire, nous pouvons nous appuyer sur des mesures à l'échelle nanométrique sur quelques heures pour prédire le comportement du matériau sur des années. Ce scénario n'est a priori pas raisonnable.

En effet, dans le cas de Engelhardt *et al.*, la formation de piqûres simulée est régie par l'ensemble des réactions présentent en corrosion libre : accumulation d'espèces, influence des courants cathodiques du reste de la surface. . . Dans notre cas, où nous sommes sous potentiel imposé en contrôle anodique pur, les piqûres se développent sans prendre en compte les phénomènes d'aggrégation d'espèces à l'intérieur des piqûres, ni des produits de corrosion, ni des courants cathodiques qui sont concentrés sur la contre électrode. Dans le cadre de nos expériences de suivi *in situ* de

la formation des piqûres à l'échelle nanométrique, nous sommes en régime anodique pur et nous observons uniquement la cinétique de dissolution anodique pure du métal au niveau des piqûres, c'est à dire une cinétique d'oxydation pure. La cinétique observée expérimentalement n'a donc rien à voir avec celle étudiée par Engelhardt *et al.* et les similitudes entre les valeurs de densité de courant anodique et de vitesse de corrosion sont tout à fait fortuites.

Le résultat reste néanmoins intéressant, car il donne un point de départ dans les investigations des premiers stades de formation des piqûres, pour lesquelles nous pouvons estimer que les conditions sont à peu près similaires (pas de "potential drop", peu d'influence des courants cathodiques) à celles utilisées dans cette étude.

Nous pouvons d'autre part essayer d'estimer le taux de recouvrement de la surface par des piqûres. En effet, le courant mesuré expérimentalement i est en fait la somme des courants venant des piqûres i_p et de ceux passant à travers la surface passivée i_{fp} . En ramenant ce courant rapporté à la surface totale de l'échantillon exposée à la solution, nous obtenons la densité de courant globale J . En considérant qu'au tout début de la piqûration, cette densité de courant globale est constante, nous pouvons alors estimer le taux de recouvrement θ comme suit :

$$J = j_{fp} (1 - \theta) + j_p \theta \quad (3.9)$$

Il vient alors l'expression de θ :

$$\theta = \frac{J - j_{fp}}{j_p - j_{fp}} \quad (3.10)$$

Déterminons sur les courbes expérimentales les densités de courant J et j_{fp} . Nous prenons pour i_{fp} la valeur moyenne du courant passif, soit 4.10^{-8} A, ce qui ramené à une surface efficace de 10 mm^2 donne une densité de courant $j_{fp} = 4.10^{-7} \text{ A.cm}^{-2}$. Concernant i , il faut considérer le courant initial de la piqûration, soit après lecture sur la figure 3.27 : $i_0 = 10^{-7}$ A. Soit $J = 10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$. Le calcul de θ donne $\theta = 8.10^{-3}$, soit un taux de recouvrement d'environ 1%.

Ces expériences montrent qu'au début de la piqûration sous potentiel contrôlé, le saut de potentiel en fond de piqûre est négligeable, puisque la croissance de la profondeur de la piqûre est linéaire dans le temps. De plus, nous montrons que la vitesse de croissance à long terme ne peut pas être estimée fidèlement par des modèles simples. Ainsi cette série de mesures *in situ* justifie l'emploi de modèles complexes et donne un ordre de grandeur réel des densités de courant initiales dans les piqûres, permettant d'affiner la prédiction des comportements d'aciers inoxydables, d'alliages métalliques en général, en milieu corrosif oxydant en ce qui concerne les cinétiques de croissance de piqûres une fois celles-ci déclarées.

Cette nouvelle méthode de détermination d'une vitesse de progression de piqûres, lors des premiers stades de la piqûration, ouvre une voie originale et efficace dans l'étude des vitesses de corrosion en milieu réel sur des échelles de temps faibles. En effet, jusqu'à présent, la résistance des aciers et autres matériaux à la corrosion était testée soit en conditions réelles (milieu, température, pression) sur des durées atteignant l'année, voire la décennie (exemple des études de P.M. Aziz au microscope optique durant une année [153]), soit sur des durées courtes mais dans des solutions très agressives (HCl concentré, $MgCl_2$...) comme par exemple H. Böhm

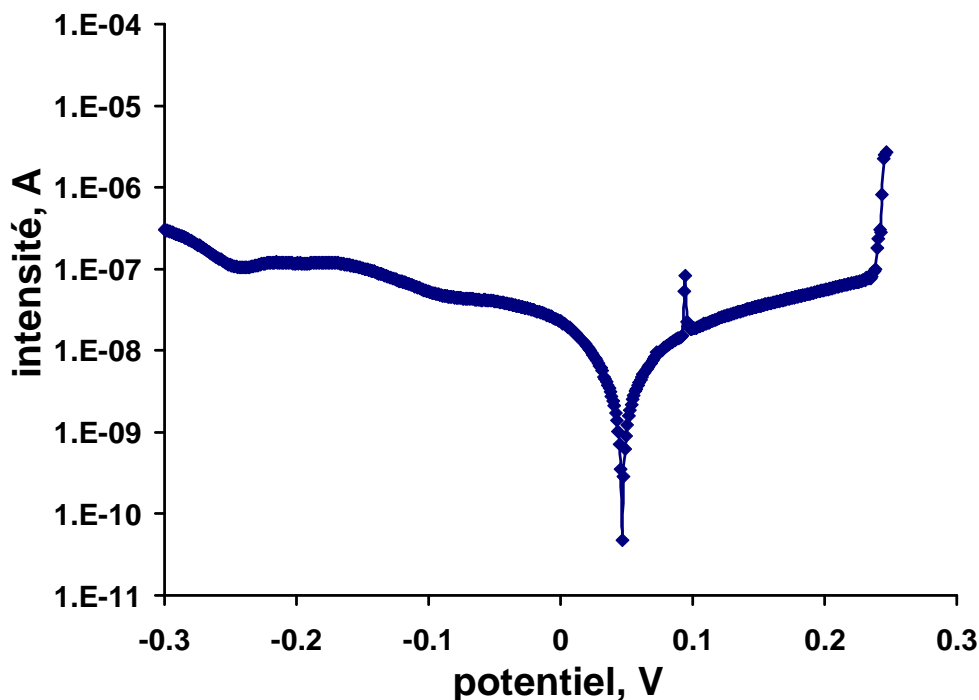


FIG. 3.27: Courbe intensité-potentiel effectuée lors de l'expérience permettant l'étude cinétique. Le balayage a été arrêté au moment de la piqûration, matérialisé par le pic autour de +250 mV. Le courant global de piqûre est mesuré au plus haut et vaut environ $2 \mu\text{A}$.

($1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ HCl}$), qui donnent une idée du comportement global du matériau mais ne renseignent pas sur son comportement en milieu réel [79].

3.4 Conclusions : corrosion et AFM *in situ* sur des échantillons non contraints

Les observations *in situ* en milieu chloruré de l'évolution de surface d'un acier inoxydable au cours du temps suggèrent que les cinétiques de piqûration aux température, pression et concentration en ions chlorures étudiées sont suffisamment lentes être suivies de manière raisonnable à potentiel imposé proche du potentiel de piqûre.

D'une part, nous avons montré que ces piqûres apparaissent au niveau des joints de grains et de défauts microscopiques comme des bords de marches de glissement préexistantes. La présence d'hétérogénéités de la surface, non quantifiables par les techniques classiques d'analyse (EDX), favorise, lors du polissage mécano-chimique, la formation de protubérances d'hydroxydes. En lieu et place de ces protubérances, des piqûres sont initiées préférentiellement. L'initiation localisée des piqûres est due à la réactivité différente de la matrice sous-jacente (défauts cristallins par exemple). La fine résolution de l'AFM a permis une étude inédite *in situ* en solution chlorurée de l'influence des contraintes résiduelles de surface sur la susceptibilité d'initier de la corrosion

localisée. Nous avons montré qu'un écrouissage de faibles dimensions spatiales, induit par le polissage mécanique, favorise la nucléation de piqûres de corrosion. Un modèle simple, basé sur les différences locales du travail de sortie de la surface, a été proposé pour expliquer ce phénomène, vraisemblablement dû à des compressions locales de la surface, générant des hétérogénéités dans la répartition des densités de courant.

D'autre part, l'étude de la profondeur des piqûres en fonction du temps à potentiel imposé nous a permis d'évaluer *in situ* une vitesse de croissance. Celle-ci s'avère constante au cours de la première heure d'observation. L'utilisation d'un modèle simple mettant en jeu la relation de Faraday nous a permis d'évaluer par des mesures directes *in situ* la densité de courant au niveau des piqûres. Les résultats obtenus sont les premiers à conforter les théories énoncées par Engelhardt et MacDonald [82] et montrent la nécessité des simulations et de la modélisation pour l'étude du comportement des matériaux sur le long terme.

Chapitre 4

Déformation plastique suivie *in situ* par AFM

Les essais en corrosion sous contrainte impliquent une déformation plastique de l'échantillon. Afin d'augmenter la probabilité de fracture du film passif entre autres, il convient tout d'abord de caractériser la déformation plastique de l'acier inoxydable 304L. La littérature est riche en études mécaniques classiques concernant ce type d'acier, le comportement de la phase cfc ayant été largement documenté au cours des 50-60 dernières années. Nous nous attacherons par conséquent à une étude restreinte *in situ* par AFM de l'évolution de la déformation en surface de cet acier polycristallin. Les études de déformation *in situ* sont monnaie courante en MEB et MET, mais encore peu nombreuses en AFM. L'avantage de l'AFM est qu'il donne des informations sur l'évolution de la topographie avec une très grande résolution verticale et permet de détecter, dans le domaine plastique, des marches de glissement de très faible hauteur. On peut ainsi déterminer avec précision l'ordre d'activation des différents plans dans un même grain au cours de la traction. Afin de compléter les informations topographiques, nous avons utilisé la technique de l'EBSD qui nous renseigne sur l'orientation des différents grains. L'analyse combinée des images AFM et des informations fournies par l'EBSD peut nous donner les indices des plans de glissement actifs, les directions de glissement, et éventuellement le nombre de dislocations impliquées.

Ainsi nous espérons connaître avec précision le comportement mécanique du 304L. Il sera ensuite plus facile lors des essais de corrosion sous contrainte de discerner les effets purement mécaniques des effets dus à la corrosion.

4.1 Champ de contraintes dans la zone centrale de l'éprouvette

Afin de mieux appréhender les effets sur une toute petite zone suivie par AFM d'une contrainte macroscopique appliquée à l'échantillon, il est nécessaire de connaître localement les champs de contraintes agissant sur l'aire observée. La forme complexe choisie pour les éprouvettes de traction, permettant de concentrer les contraintes sur 2 mm^2 , ne permet pas, *a priori*, d'utiliser les approximations adaptées aux éprouvettes classiques de type "haltères". Dans de telles éprouvettes, les champs de contraintes sont homogènes au centre, et parallèles entre eux. Dans notre cas, vue la morphologie, cette hypothèse n'est plus évidente : des simulations de champs de forces ont alors été réalisées sous CATIA® V.5 en critères de von Mises (figure 4.1). On constate que les champs de force sont elliptiques autour des deux trous centraux, et que la seule zone de champs parallèles est située sur la médiane de l'échantillon passant entre les deux trous. On estimera par la suite que lors d'un essai de traction, puisque la zone étudiée est située le long de cette médiane et sur l'axe reliant les centres de ces deux trous, les forces appliquées localement sont parallèles à la longueur de l'éprouvette. D'autre part, on constate d'après les simulations que la zone centrale est en tension (contrainte positive en rouge) alors qu'au "sommet" des trous, on est en compression (contrainte négative en bleu).

Ces simulations nous apprennent deux choses : d'une part la zone observée sera bien en traction pour une traction de l'éprouvette au niveau des mors, et les lignes de champ de contrainte peuvent être considérées comme parallèles à la direction de sollicitation (selon la longueur de l'éprouvette). Notons tout de même que les échantillons étudiés étant polycristallins, les champs de contraintes internes et surfaciques sont certainement plus complexes. D'après les simulations sous CATIA® V.5, la contrainte effective au centre de l'échantillon est environ cinq fois supé-

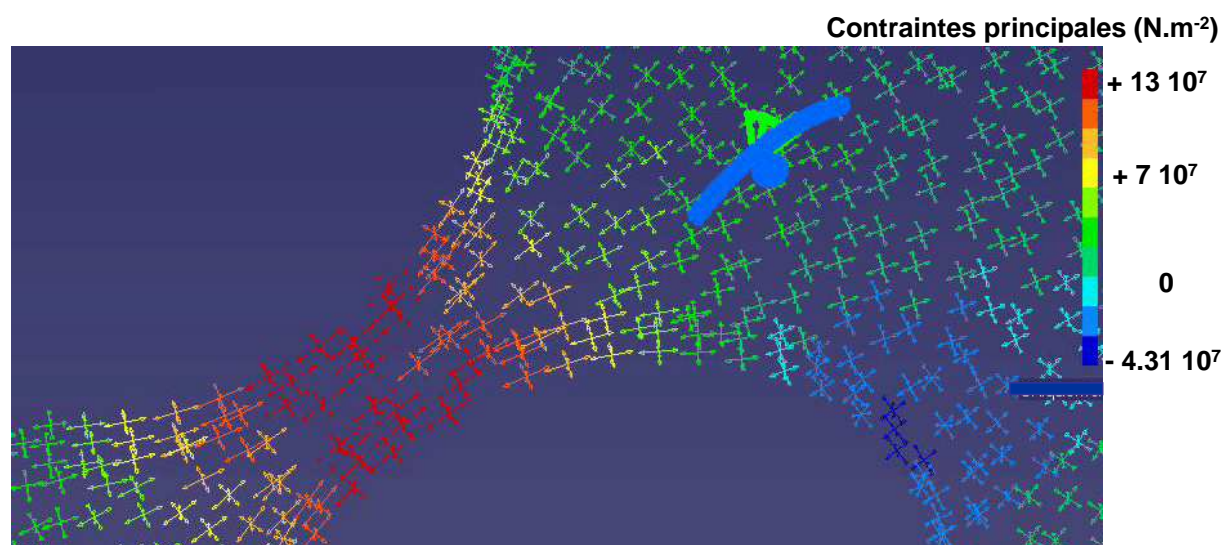


FIG. 4.1: Simulation aux éléments finis (critères de Von Mises) sous CATIA V.5 des champs de contraintes au niveau de l'espace inter-trous de l'éprouvette de traction. En rouge les zones en traction, en bleu les zones en compression.

rieure à celle mesurée par la jauge de contraintes située au niveau du mors fixe de la platine de déformation. D'autre part, compte tenu de la morphologie complexe des éprouvettes, le taux de déformation n'est pas évident à déterminer : en effet, l'allongement mesuré ne correspond pas uniquement à celui du centre de l'éprouvette. Nous travaillerons donc avec des courbes de traction particulière : la force mesurée en fonction de l'allongement mesuré au lieu de courbes de contrainte en fonction de la déformation. Certaines valeurs critiques seront précisées le cas échéant. Par ailleurs, l'observation au microscope optique ou électronique à balayage de la surface de l'éprouvette après un essai de traction confirme les simulations réalisées sous CATIA V.5 : nous trouvons bien l'aspect "dépoli" caractéristique d'une surface déformée plastiquement dans les zones inter-trous.

4.2 Suivi in-situ de la déformation de surface

Le microscope à force atomique disposé en "stand-alone" au dessus de la platine de déformation nous permet, dans de bonnes conditions (peu de vibrations extérieures), d'imager la surface de l'éprouvette entre les deux trous de concentration de contraintes, et ce de manière semi-continue pendant un essai complet de traction.

4.2.1 Procédure expérimentale

La configuration du montage est telle que la pointe est fixe à l'échelle macroscopique et placée au dessus de la zone centrale de l'éprouvette au repos. Comme la platine de traction déforme l'éprouvette de manière unilatérale (une extrémité est fixe, l'autre mobile), il s'avère impossible de suivre en continu la même zone pendant la traction. De plus, l'éprouvette ayant été légèrement bombée pour faciliter la préparation de surface, elle va s'affaisser au cours de la traction, et on risque de perdre le contact pointe-surface. Cette dernière observation anéantit toute velléité de motoriser les verniers de positionnement afin de déplacer l'éprouvette au cours de la déformation et garder la même zone sous la pointe en continu. L'alternative choisie a été le fractionnement, en imageant la même zone après chaque déformation.

La figure 4.2 schématise une étape de la traction. Dans un premier temps, la zone est imagée à divers grossissements et en divers endroits, tous repérés par leurs coordonnées centrales. Ensuite, le compteur du déplacement vertical est mis à zéro et la pointe rétractée de quelques dizaines de microns. Dans un second temps, on tractionne l'éprouvette jusqu'à une valeur consigne de déplacement mesurée par la jauge de déplacement de la platine de déformation. Les valeurs de la force appliquée sont enregistrées en fonction du déplacement, et conservées d'un pas à l'autre. Dans le troisième et dernier temps du cycle, on approche la pointe et on balaye la surface. En fonction de l'image obtenue, on se recalc au moyen des verniers de positionnement de manière à balayer à nouveau la même zone qu'au départ. Et ainsi de suite... Pendant toute l'étape de recalage et d'observation, l'échantillon est maintenu en traction.

Compte tenu de la taille de la zone observable par AFM, le pas de traction est fixé à $100\ \mu m$ de manière à toujours pouvoir recalculer l'échantillon. Chaque étape de la procédure précédente nécessitant au moins 1h30, ce protocole conduit à des expériences très longues et fastidieuses.

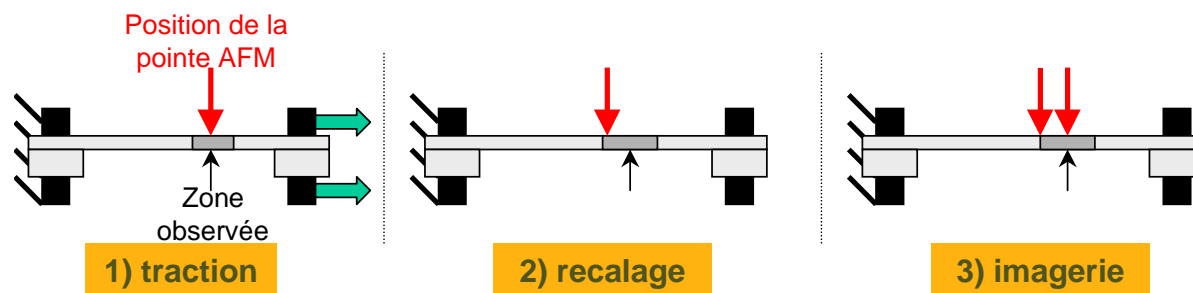


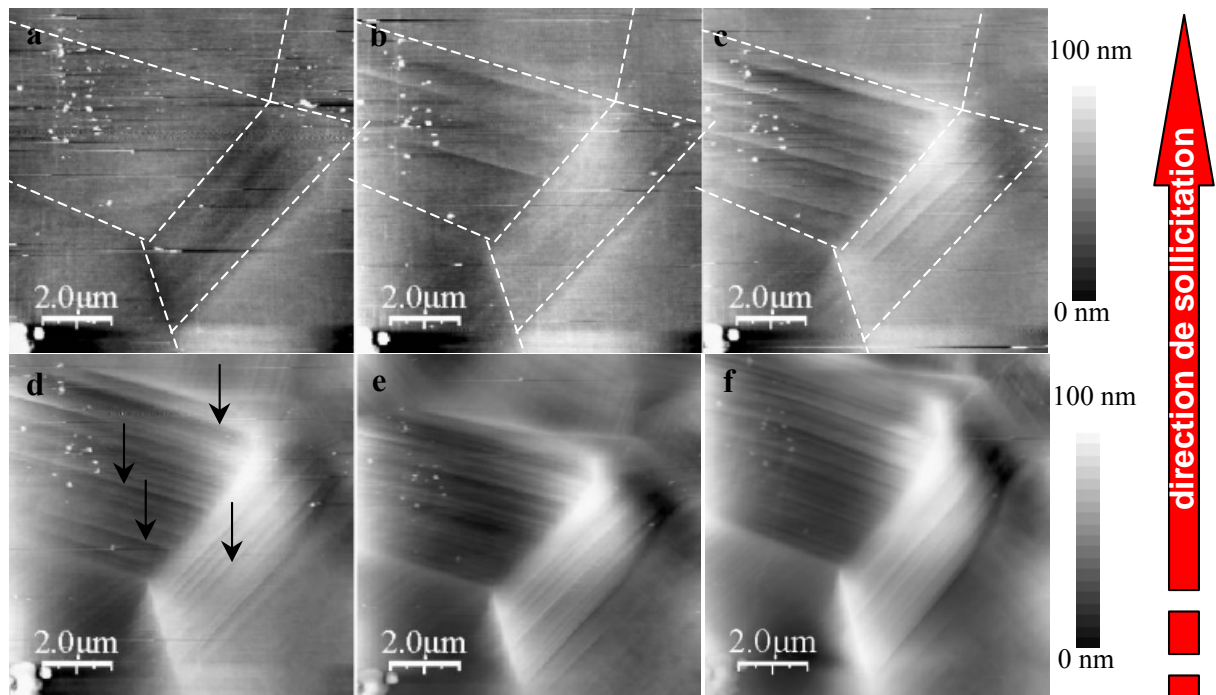
FIG. 4.2: Représentation schématique des trois étapes nécessaires pour recaler la zone d'observation sous la pointe AFM. Ces étapes sont effectuées à chaque pas de déformation.

4.2.2 Traction

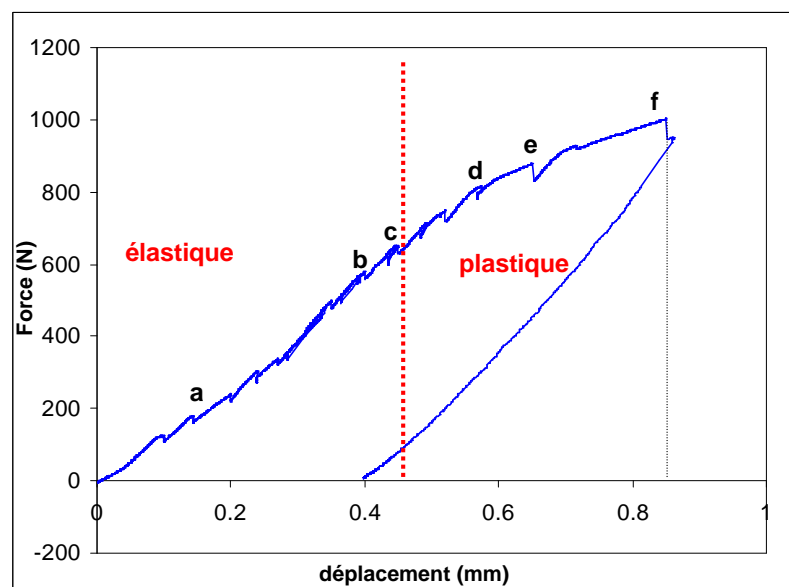
Afin de valider le montage et d'étudier la déformation de surface d'un acier inoxydable polycristallin en traction, nous avons réalisé des expériences de suivi *in situ* par AFM sur plusieurs aciers, dont le 304L, que nous allons présenter maintenant. La séquence présentée sur la figure 4.3.a montre l'évolution de la morphologie de surface (images en topographie) au cours de la traction (courbe représentée figure 4.3.b). La vitesse de traction était de 0,01 mm par minute.

La courbe de traction présente des défauts sous forme de crans (par exemple au niveau de a, b ou f) qui correspondent en fait à la relaxation du système complet "mors + éprouvette" pendant les observations AFM. Plus le temps d'observation est grand ou plus la force appliquée est grande, plus la relaxation est importante. En effet, pendant les observations, les moteurs appliquant la force sont stoppés, l'élongation de l'éprouvette est maintenue mais l'ensemble du montage travaille et se relaxe progressivement. Ces crans ne sont pas la signature d'une relaxation des contraintes faisant suite à un mouvement et à un réarrangement des dislocations dans l'échantillon (effet Portevin-Le Châtelier). Ils sont uniquement dus à la méthode de travail.

Pour permettre une comparaison directe de l'état de surface au cours de la traction, les 6 images (a-f) de la figure 4.3.a ont été mises à la même échelle verticale, ce qui diminue fortement le contraste des premières images. Les joints de grains ont été matérialisés par les pointillés blancs. L'image a) contrastée correctement et mise à une échelle adéquate montre en topographie les différents grains, révélés par le polissage à la silice colloïdale. Chacun des grains est lisse et sans défaut apparent (à part quelques dépôts d'impuretés sur la partie gauche de la surface). Si on regarde la courbe de traction, la gamme d'allongement élastique correspond à l'allongement maximal moins l'allongement final après traction à force nulle, soit ici un domaine élastique de 0,44 mm (position du trait pointillé rouge sur la courbe) : en-deçà, le domaine élastique macroscopique, et au delà, le domaine plastique macroscopique. On s'attend donc à ne pas voir de changement de morphologie de surface dans toute la zone élastique. Quand l'allongement augmente, l'état de surface reste le même jusqu'à ce que des lignes apparaissent (b). Ces lignes correspondent à des marches et sont la trace des plans de glissement facile (plans denses) interceptant le plan de la surface. Si les marches sont visibles, alors localement dans ce grain, les contraintes ont dépassé le seuil d'élasticité et ce grain est entré dans le domaine plastique. Sur la



(a) Séquence d'images AFM mode contact de la surface au cours de la déformation. L'échelle verticale est commune aux 6 images. Les joints de grains sont soulignés par des pointillés sur les images (a-c). Les lignes de glissement pointées par les flèches sur l'image d.



(b) Courbe de traction.

FIG. 4.3: Test de traction d'un acier 304L. La force mesurée est rapportée en fonction de l'allongement. Les lettres a-f se rapportent aux images correspondantes.

courbe de traction, le petit décrochement avant (b) correspond à une étape d'observations, non présentée ici, où aucun signe de glissement n'est observé. L'image b) est située bien en-deçà du seuil d'élasticité déterminé macroscopiquement, et les images AFM sont formelles : l'éprouvette a été déformée irréversiblement par endroits à l'échelle microscopique. Nous introduisons ici le terme de micro-plasticité. Les effets de la micro-plasticité sont ressentis à l'échelle macroscopique uniquement lorsque tous les grains sont entrés dans le domaine plastique. Cette notion explique le fait que l'image c), bien que montrant des signes évidents de déformation sur un nombre croissant de grains, correspond encore à une zone non plastique macroscopique. On peut alors définir une nouvelle limite sur la courbe de traction, le seuil de micro-plasticité (cf figure 4.4), ici pour un allongement d'approximativement 0,34 mm, soit un domaine micro-plastique d'environ 0,1 mm de large (cf Ref. [150]).

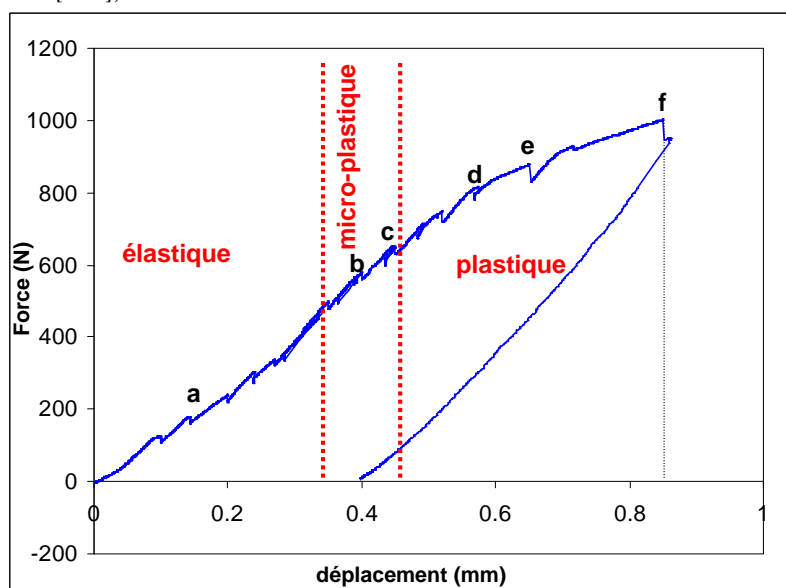
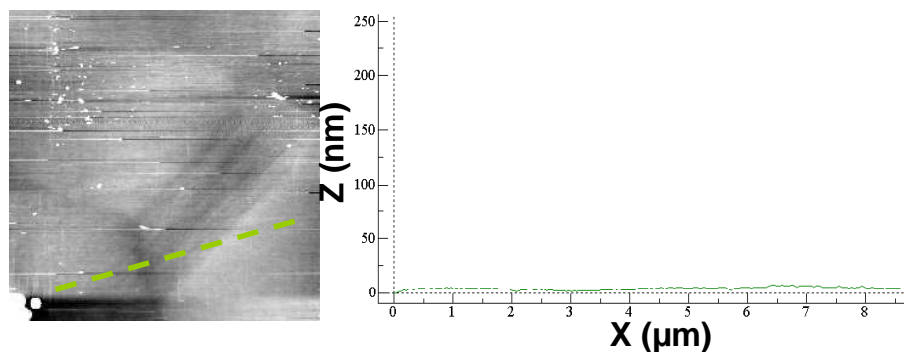


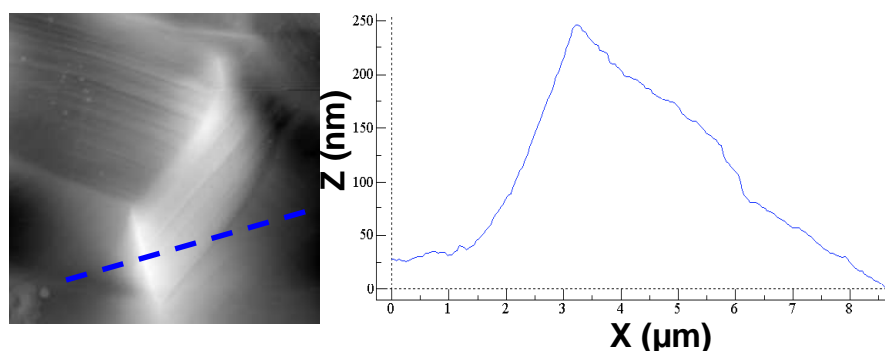
FIG. 4.4: Courbe de traction complétée avec le domaine de micro-plasticité, selon les observations par AFM *in situ*.

Avec l'augmentation des contraintes, une densification du nombre de lignes de glissement à l'intérieur des grains est observée (c,d). Dans le domaine plastique macroscopique, des lignes de glissement supplémentaires apparaissent(e) : elles correspondent à des plans de glissement moins facilement activables, qui se déclenchent pour des valeurs de contraintes plus élevées. Ce sont probablement des plans de glissement primaires moins bien orientés ou des plans de glissement secondaires, moins denses et donc plus difficiles à activer. Dans le cas du 304L, austénitique, la maille cristalline est cubique à faces centrées (cfc) et les plans denses (primaires) sont les plans de type $\{111\}$, les plans secondaires de type $\{110\}$ [154,155].

Par ailleurs, sur l'image f) on observe une distorsion de certains grains, qui n'est pas due à une dérive de l'AFM : les contraintes sont localement suffisamment élevées pour faire tourner les grains les uns par rapport aux autres et les déchausser. On remarque de plus que le relief global de la surface augmente au cours de la traction : les marches de glissement y contribuent, ainsi que le déchaussement final des grains, entre autres dû à la concentration très localisée



(a) Image topographique AFM et profil selon les pointillés à $\epsilon = 0,04\%$ de déformation.



(b) Image topographique AFM et profil selon les pointillés à $\epsilon = 1,8\%$ de déformation.

FIG. 4.5: Comparaison des états de surface avant déformation plastique et après déformation plastique avancée. La longueur des profils est de $8,5\mu m$. Le logiciel de traitement des images n'a enlevé aucun plan moyen à l'image

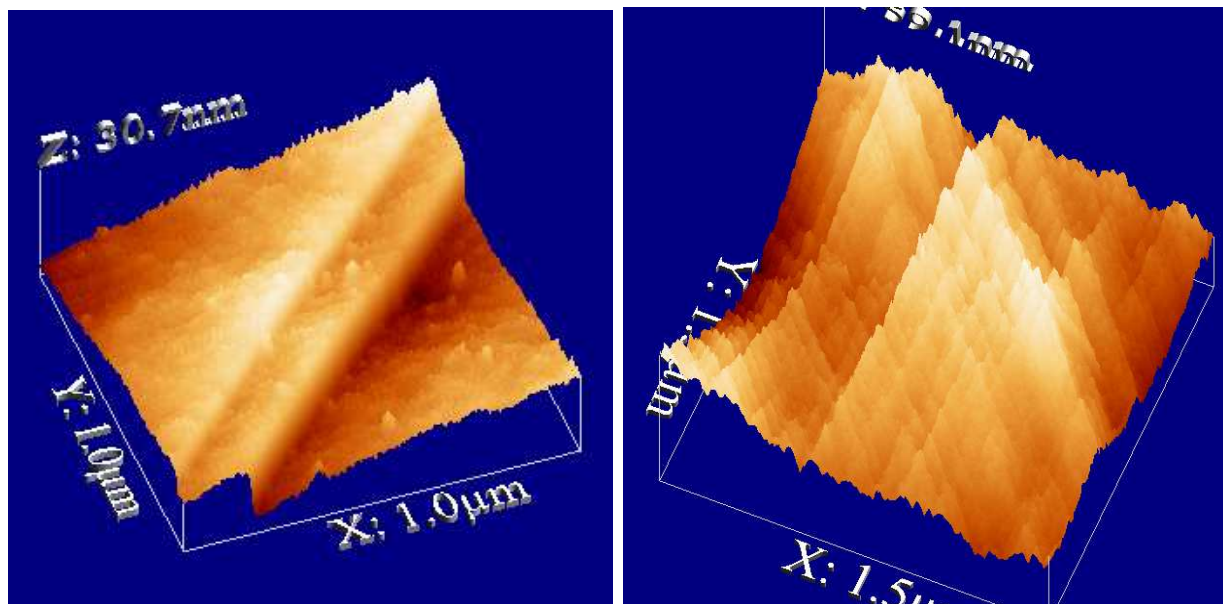
de contraintes microscopiques. Ce déchaussement est frappant lorsqu'on observe l'échantillon en coupe topographique, comme sur la figure 4.5. On remarque une exaltation du relief, due à l'émergence des marches de glissement, ainsi qu'une rotation probable du grain clair. L'axe de rotation est contenu dans le plan de la feuille (si on considère l'image). On s'attend, vue la configuration de l'éprouvette (traction uniaxiale), à une rotation des grains selon un axe perpendiculaire à la direction de traction, ce qui n'est apparemment pas le cas. Cette différence entre le résultat observé et celui attendu est probablement due au fait que le matériau est polycristallin et que les grains voisins exercent des contraintes inhomogènes et multiaxiales sur ce grain. Ce type de rotation non conforme a été étudié auparavant par AFM par Vignal *et al.* [63] et ne sera pas développé.

4.2.3 Lignes de glissement

Les lignes de glissement observées au cours de la déformation de l'éprouvette peuvent être étudiées avec précision grâce à la bonne résolution verticale de l'AFM. On peut décomposer la plastification en trois voire quatre temps dans le cadre de nos observations : dans un premier

temps, il y a apparition des premières lignes/marches de glissement. Dans un deuxième temps, ces lignes se densifient dans chaque grain jusqu'à ce que la contrainte locale appliquée autorise le glissement selon un second type de plan. Ce second glissement peut être un autre plan dense $\{111\}$ qui glisse selon une autre direction. En effet, chaque plan de glissement de type $\{111\}$ (4 plans différents : (111) , $(\bar{1}11)$, $(1\bar{1}1)$ et $(11\bar{1})$) peut glisser selon trois directions (du type $\langle 110 \rangle$), ce qui donne 12 possibilités de glissement facile. Le second glissement à être activé peut l'être aussi selon un plan moins dense, du type 110 dans le cas du cfc. Dans un troisième temps, on peut parfois constater l'activation d'un troisième système de glissement, puis en cas de très grande déformation, un déchaussement des grains, comme montré dans le paragraphe précédent, qui constitue la quatrième étape de la déformation. La figure 4.6 montre deux états de la surface en 3 dimensions à deux moments distincts de la traction. Les taux de déformation sont donnés à titre indicatif car la zone de déformation est mal définissable. Le taux de déformation choisi sera donc le rapport de l'allongement global sur la longueur de l'éprouvette et appelé ϵ_{global} . On distingue bien les marches de glissement sur la figure 4.6.a, d'une hauteur approximative de 10 nm chacune, parallèles l'une à l'autre (on est dans un même grain). La figure 4.6.b présente 2 systèmes de marches de glissement qui se coupent dans un même grain. A partir de cette seule image de la surface il est impossible de savoir quel système a été activé en premier si on n'a pas d'informations sur l'état de cette zone pour des taux de déformation plus faibles (ici 1,3%). En effet, on pourrait déterminer l'ordre si le second système actif avait cisailé les premières lignes par exemple perpendiculairement à la surface. Or ici le deuxième glissement a été plus subtil, et la résolution latérale du microscope ne permet pas d'observer les effets du cisaillement.

Cependant, une observation attentive de l'image de la figure 4.7 nous permet d'estimer l'ordre d'apparition des systèmes de glissement. De fait, la différence de hauteur de marches selon A et selon B laisse supposer que le système A est actif depuis plus longtemps que le système B. Par ailleurs, notons que la résolution verticale de l'AFM nous permet de détecter des marches d'au moins 1 nm, voire légèrement inférieures. La marche de 4 Å est visible à l'oeil sur l'image mais pas réellement en profilométrie : l'oeil réagit au contraste et reconnaît un motif, la ligne. En effet, l'analyse de l'image en déflexion (erreur à la consigne), qui correspond aussi en quelque sorte à la dérivée de l'image en topographie nous permet d'accentuer le contraste et de déceler des marches de quelques angstroms de haut. Par exemple la figure 4.8 montre clairement les différentes traces de glissement, qui ne sont pas bien visibles sur l'image en topographie. À partir des informations données par l'image d'erreur, nous pouvons remonter au nombre de systèmes de glissement activés et nous pouvons mettre en évidence de toutes petites marches, qu'il sera ensuite plus facile de mesurer sur les images en topographie et s'assurer ainsi que le profil obtenu n'est pas un artefact de mesure mais bien une marche. Malgré tout, la résolution latérale du microscope ne nous permet pas de voir de cran à l'intersection des lignes de glissement, qui nous donnerait une information directe sur l'ordre d'apparition des marches, et ce ni en topographie, ni en déflexion. En effet, en admettant que le second glissement se fasse légèrement de biais, on visualiserait un effet de cisaillement des lignes ou marches de glissement dues au premier système. Les images AFM en mode topographie proposées sont ambiguës à ce propos car elles donnent l'impression que ce cisaillement existe (cf figure 4.8.b), mais l'observation de ces images à plus fort grandissement montre que ces crans observés sont des artefacts.



(a) Image AFM 3D de la surface après activation du premier système de glissement, $\epsilon_{global} = 0,75\%$. (b) Image AFM 3D de la surface après activation d'un second système de glissement, $\epsilon_{global} = 1,3\%$. $\Delta Z = 59 \text{ nm}$, image $1,5 \times 1,5 \mu\text{m}^2$.

FIG. 4.6: Différences de morphologie de surface entre la première phase de plastification (un seul système de glissement actif) et la deuxième phase (deux systèmes actifs).

Deux questions restent néanmoins sans réponse vis-à-vis des images et des profils exposés jusqu'ici.

Peut-on être sûr que chaque marche observée est une marche unique correspondant à l'émergence d'un train de dislocations le long d'un même plan de glissement, ou est-ce une marche multiple, fruit du glissement du même nombre de dislocations le long de plans très proches les uns des autres ? *A priori*, non. La résolution latérale de l'AFM n'est pas suffisamment bonne pour distinguer une marche multiple d'une marche unique, à moins que les plans de glissement soient suffisamment éloignés les uns des autres (cf figure 4.7, grande marche A divisible en 3 marches). D'autre part, pour de trop grandes marches, la fonction instrumentale due à la forme de la pointe joue un rôle important. Par exemple, si on a une grande marche "simple" : si les bords de la pointe sont lisses, *a priori* l'image sera fidèle à la réalité. En revanche, si les bords présentent des aspérités, chacune des aspérités va donner lieu à un signal correspondant à une petite marche, et l'image obtenue sera une marche multiple. Dans ces cas de figure, l'image obtenue ne sera pas fidèle à la réalité.

Et peut-on déterminer avec l'AFM le nombre de dislocations qui ont émergé au niveau de chaque marche ? *A priori* oui : la seule bonne résolution que nous ayons avec l'AFM est la résolution verticale, donc que la marche soit simple ou multiple, la hauteur sera

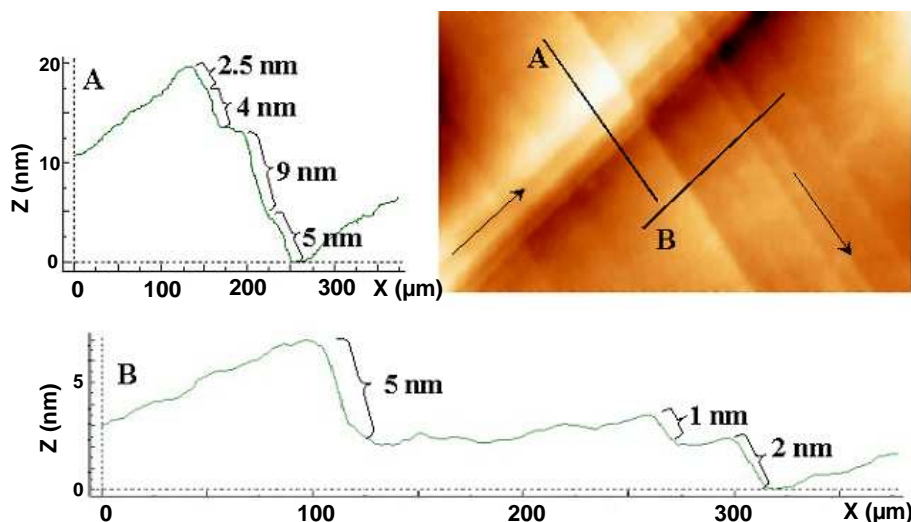


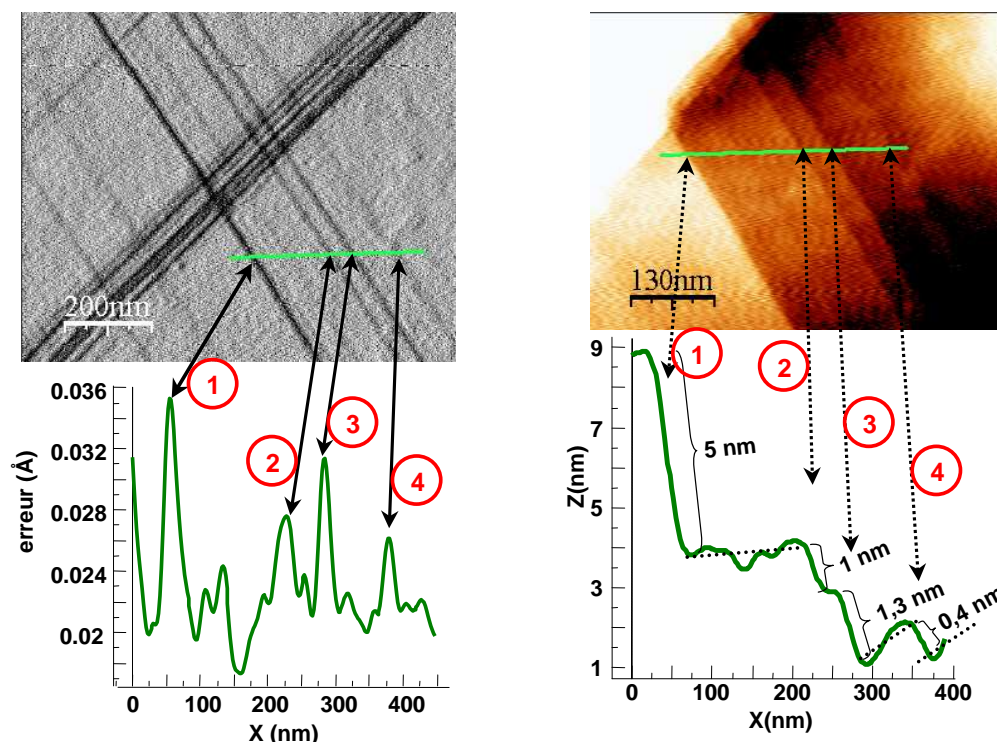
FIG. 4.7: Image AFM en mode topographique d'une zone de la surface présentant deux systèmes de glissement actifs. Les profils ont été tracés selon les segments A et B, correspondant à chacun des systèmes.

mesurée avec précision. Dans tous les cas, cette hauteur sera proportionnelle au nombre de dislocations qui auront émergé en surface lors de la traction. C'est en revanche ce facteur de proportionnalité qui ne nous est pas accessible directement : nous n'avons pas accès à l'angle d'extrusion de la marche, ni l'orientation du grain, et encore moins au système qui s'est déclenché. Nous ignorons donc la hauteur d'une marche due à l'émergence d'une seule dislocation. Il faut donc, pour remédier à cela, faire appel à une autre technique.

Dans le but de parfaire notre connaissance de l'évolution de surface sur les derniers points évoqués, nous avons utilisé une technique non destructive pour indexer les orientations des grains d'une zone suivie *in situ* en déformation plastique par AFM : l'EBSA.

4.3 Étude complète : utilisation de l'EBSA

Nous aurions pu réaliser par EBSA l'indexation de l'orientation des grains de la zone suivie par AFM en traction dans la section précédente, ce qui aurait eu l'avantage de faciliter les manoeuvres pour retrouver la zone, car il est toujours plus facile de retrouver une zone de $80 \times 80 \mu\text{m}^2$ à l'aide d'un MEB-FEG qu'avec un AFM. Les informations recueillies auraient donc concerné une surface fortement déformée. Cependant, une étude récente [156] a montré que les grains pouvant avoir bougé au cours de la déformation, les orientations déterminées *post mortem* ne permettent pas d'expliquer tous les phénomènes. Nous avons donc choisi, afin de minimiser les erreurs et les incertitudes, de commencer par cartographier une zone, puis de l'observer en déformation par AFM.



(a) Image en déflexion : erreur à la consigne. Le profil tracé montre que l'erreur est plus grande au niveau des traces de glissement.

(b) Image en topographie montrant la réalité de la marche de 4 Å.

FIG. 4.8: Exemple d'utilisation de l'imagerie en mode erreur pour localiser les lignes de glissement et pouvoir en mesurer la hauteur.

4.3.1 Indexation de l'orientation des grains en surface par EBSD avant traction

Le fonctionnement de l'EBS a été rappelé dans le second chapitre. Nous y avons vu qu'après avoir balayé toute la zone intéressante sur notre surface, le logiciel d'accompagnement délivre une cartographie de la zone en codant en couleurs les orientations des grains. La légende, le triangle stéréographique, permet de situer approximativement les orientations. Le logiciel peut évidemment donner les orientations pour chaque grain. Les données qu'il délivre alors correspondent à une orientation moyenne de tout le grain (parfois certains écarts sont constatés, dus à la présence d'impuretés sur la surface ou à des problèmes d'acquisition). La cartographie brute possède souvent des points erronés, et le logiciel peut les considérer comme tels et leur donner la valeur de l'orientation qui les entoure : on appellera la nouvelle carte ainsi retravaillée "cartographie nettoyée". Les cartographies présentées ici sont nettoyées.

Le logiciel d'exploitation de l'EBS peut donner deux types d'information à l'utilisateur : soit les indices de Miller h,k,l du plan parallèle à la surface dans le grain, soit les angles d'Euler. Pour des raisons pratiques de manipulation mathématique et de lisibilité, nous avons utilisé les

angles d'Euler. Ces angles correspondent aux trois rotations successives autour d'axes déterminés pour passer du repère de l'échantillon à la maille cristallographique du grain dans le référentiel de l'échantillon. Le résultat est qu'en plus du codage en couleur, on peut superposer l'information des angles d'Euler, redondante mais plus visuelle : on représente en général la maille cristalline du cristal en 3D.

Pour avoir des chances de retrouver la zone cartographiée en AFM, nous avons balayé en EBSD une aire de $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ située juste entre les deux trous servant à concentrer les contraintes en tension. Compte tenu des dimensions des grains (entre 5 et 20 microns), nous avons dû choisir un pas d'acquisition suffisamment petit pour retrouver la forme des grains et effectuer un nombre minimum de pointages par grain. Cependant, il convient de ne pas prendre de pas trop petit car l'acquisition risque alors de s'éterniser (plusieurs jours). Le pas choisi fut donc de $1.45 \mu\text{m}$. La figure 4.9 montre la surface à cartographier et le résultat de la cartographie EBSD obtenue après 16 heures d'acquisition.

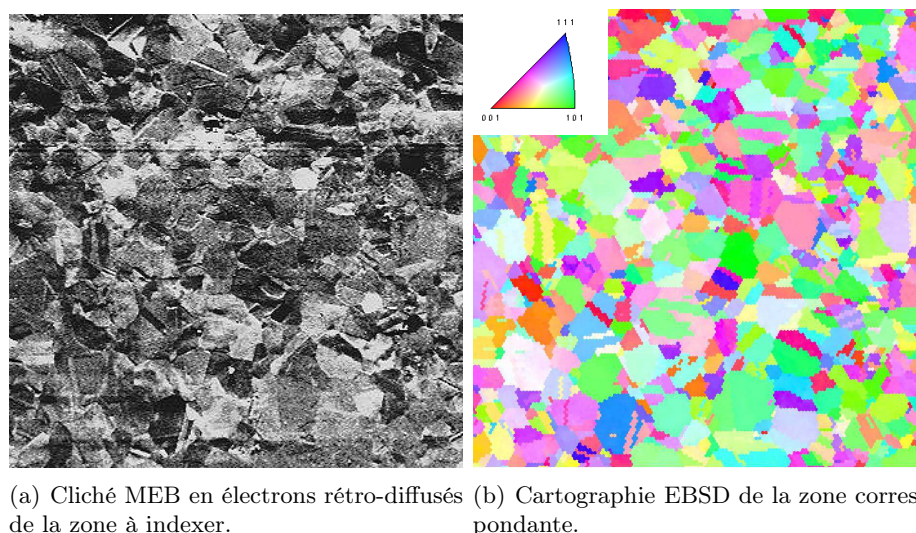


FIG. 4.9: Cartographie EBSD d'une zone de $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ de l'éprouvette de traction en acier 304L.

Après la cartographie, l'échantillon est passé au MEB afin de repérer la zone un peu plus précisément par rapport aux trous concentrateurs de contraintes. Cette manoeuvre est relativement aisée car nous avons remarqué lors d'essais préliminaires que le faisceau d'électrons utilisé lors de l'EBSD laisse sur la surface une marque plus sombre. Ensuite, connaissant approximativement la zone cartographiée, nous nous sommes attachés à en retrouver une partie par AFM sans y parvenir. Nous nous sommes donc résignés à effectuer l'essai de traction sur une zone *a priori* non cartographiée, en comptant sur la cartographie post-mortem pour nous renseigner sur l'orientation des grains, malgré les incertitudes qu'elle implique. Lors de cet essai de traction, nous avons constaté, certes un peu tard, que le signal en friction présentait un motif régulier et périodique tout en haut de notre image AFM. Le motif régulier observé en friction s'arrête net sur l'image, la limite étant horizontale. Ces motifs réguliers correspondent aux points de mesure

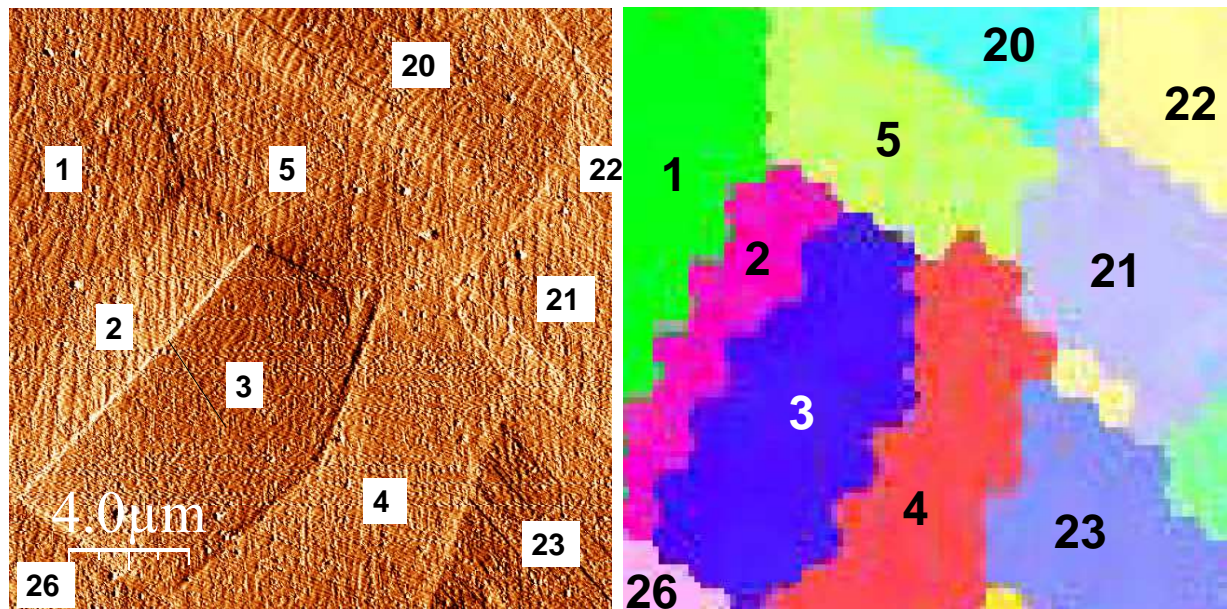
EBS de la zone cartographiée.

Au moment de ce constat, la force appliquée à l'éprouvette était de 496 Newton, donc non négligeable d'après les essais de traction antérieurs. L'échantillon était donc sûrement entré dans le domaine de micro-plasticité. Forts de l'opportunité de pouvoir se resituer dans la zone cartographiée à l'EBS, nous avons effectué des observations sur notre zone initiale et sur une nouvelle zone dont le signal en friction présentait des motifs sur toute la surface balayée. L'étude de cette nouvelle zone, que nous allons développer, commence donc à 496 N. Vu le comportement de la surface au cours de la traction au niveau de la première zone (premiers signes de déformation plastique observés sur les images prises à 496 N), l'échantillon est au tout début de sa déformation plastique et la surface initiale est supposée sans ligne de glissement.

4.3.2 Traction et corrélation EBS-AFM

Nous avons donc continué l'essai de traction en nous focalisant sur cette nouvelle zone, pour laquelle nous sommes parvenus à faire correspondre une partie de la cartographie EBS comme exposé dans la figure 4.10.

Cette zone a été suivie au cours de la traction à divers grandissements, 80, 40 et 20 μm . Pour une question de lisibilité, nous avons numéroté les grains de la zone qui nous intéresse. Notre travail a porté sur les images de $20 \times 20 \mu m^2$. La figure 4.10 montre la notation adoptée sur une image AFM en mode erreur (déflexion) ainsi que sur la zone cartographiée par EBS correspondante.



(a) Image AFM en mode déflexion affichant la numérotation des grains.

(b) Cartographie EBS correspondante avec la même numérotation.

FIG. 4.10: Numérotation des grains utilisée dans l'étude.

Pour chacun de ces grains, le logiciel d'exploitation de l'EBS nous donne les angles d'Euler

associés (Φ_1, ϕ, Φ_2). Ces angles d'Euler donnent la matrice de rotation entre le repère de l'échantillon et le repère cristallin du grain indexé. On sait que les glissements faciles se produisent selon des directions cristallographiques spécifiques qui correspondent à des directions d'empilement atomique dense dans des plans de forte densité atomique. Dans le cas des cfc comme l'austénite, le mouvement des dislocations est possible dans quatre plans de type $\{111\}$ avec trois directions possibles de type $\langle 110 \rangle$ dans chaque plan. Il en résulte que l'on doit considérer 12 systèmes de glissement primaires dans l'austénite. La détermination du système de glissement activé sur une image AFM se fait en deux étapes. La première étape consiste à identifier le plan actif parmi les quatre possibles. Pour cela, nous utilisons l'angle que font les lignes de glissement (ligne de glissement : intersection du plan de glissement actif et de la surface du grain) sur la surface avec la direction de traction dans le repère du grain considéré. Sur une image AFM, dans notre configuration, la direction de traction est la verticale. Cette mesure donne un angle orienté. Ensuite, nous calculons, à partir des angles d'Euler du grain, donnés par l'analyse EBSD, les coordonnées vectorielles des lignes de glissement qui seraient créées en surface par chacun des quatre plan de glissement. Ensuite, un calcul simple donne l'angle que fait chaque type de ligne de glissement avec la direction de traction. Ces calculs nous donnent 4 angles différents, orientés, un angle par plan de glissement potentiel. Par comparaison avec l'angle mesuré, le plan de glissement effectivement actif est celui pour lequel l'angle calculé correspond à celui mesuré sur l'image AFM.

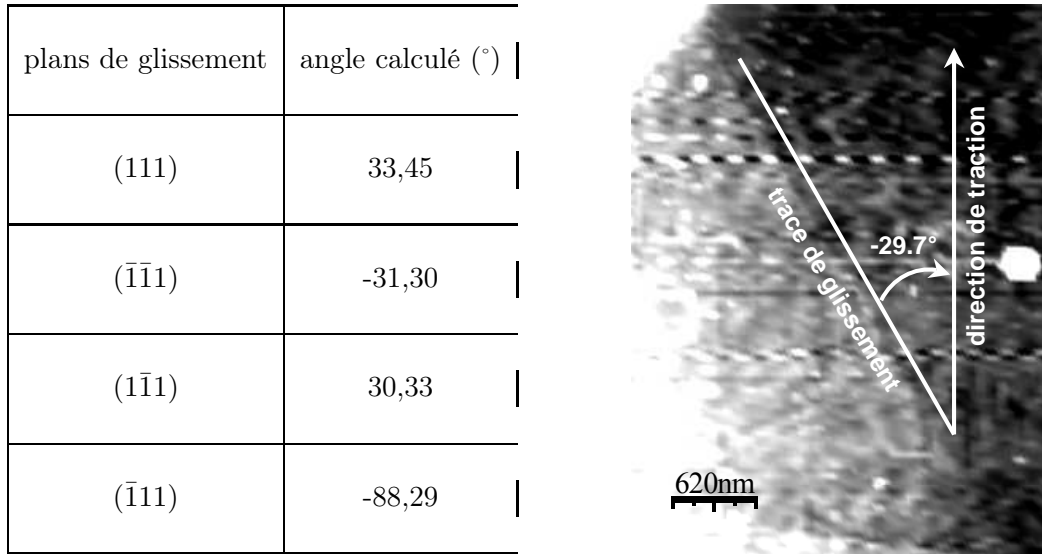
À titre d'exemple, nous avons déterminé les plans de glissement pour quelques grains suivis par AFM *in situ* pendant la traction. Les angles calculés pour le grain numéro 3 sont reportés dans le tableau de la figure 4.11.a. La valeur expérimentale mesurée directement sur l'image AFM obtenue à 496 N est de $-30^\circ \pm 5^\circ$ (cf figure 4.11.b). L'erreur de $\pm 5^\circ$ sur la mesure de l'angle prend en compte les distorsions des images AFM dues à la dérive des tubes piézo-électriques.

Nous en déduisons que les lignes de glissement observées sur le grain numéro 3 correspondent au glissement du plan $(\bar{1}\bar{1}1)$. Ces plans sont donc activés en premier lors de la sollicitation mécanique pour le grain 3.

Il reste cependant une inconnue : la direction de glissement. La déterminer constitue la deuxième étape de l'indexation totale du système de glissement activé. Cette donnée est accessible à partir des angles d'Euler obtenus par l'EBSD et est fournie par le facteur de Schmid μ .

4.3.2.1 Facteurs de Schmid

Le facteur de Schmid est une valeur algébrique donnée par la projection de la direction de glissement sur la direction de sollicitation. Il correspond physiquement à la projection locale dans le plan de glissement de la contrainte de cisaillement appliquée. Le schéma de la figure 4.12 illustre l'évaluation de la contrainte de cisaillement locale uniforme et parallèle au plan de glissement considéré à partir de l'orientation du plan par rapport à la contrainte globale appliquée. Considérons le cylindre de la figure 4.12 sur lequel est appliquée une force \mathbf{F} selon la direction



(a) Valeurs calculées des angles entre la trace du plan de glissement et la direction de traction e_2^s pour le grain numéro 3.

(b) Mesure directe sur l'image AFM mode topographie (zoom dans le grain 3).

FIG. 4.11: Détermination du plan de glissement actif par corrélation des valeurs réelles lues sur l'image AFM et celles obtenues par calcul à partir des données EBSD.

de traction \vec{e}_2^s . La contrainte de traction σ appliquée à la section S_0 vaut donc :

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \quad (4.1)$$

or ici la contrainte qui nous intéresse est appliquée dans le plan de glissement donnant la section S telle que :

$$S = \frac{S_0}{\cos\theta} \quad (4.2)$$

θ étant l'angle entre la direction de traction \vec{e}_2^s et la normale au plan de glissement \vec{n}_{sp} . La contrainte de traction ressentie par le plan de glissement vaut donc :

$$\sigma' = \frac{F}{S} = \frac{F}{S_0} \cos(\theta) \quad (4.3)$$

La composante de cette contrainte de traction selon la direction de glissement \vec{s} , qui n'est autre que la contrainte de cisaillement τ vaut donc :

$$\tau = \sigma' \cos(\lambda) \quad (4.4)$$

λ étant l'angle entre la direction de traction \vec{e}_2^s et la direction de glissement \vec{s} . D'où une expression de la contrainte locale de cisaillement τ donnée par l'équation 4.5 :

$$\tau = \sigma \times \cos(\lambda) \cos(\theta) \quad (4.5)$$

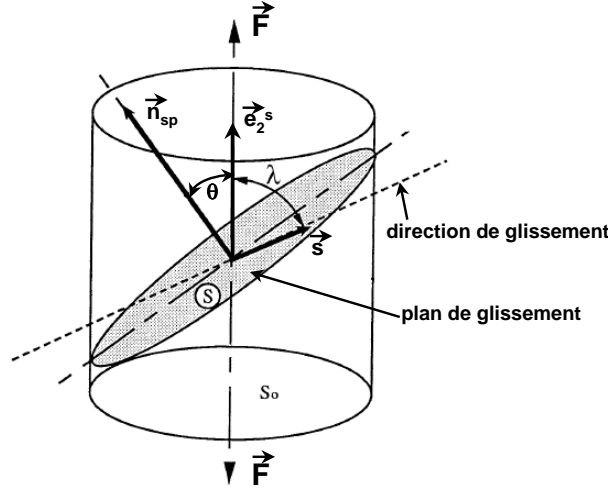


FIG. 4.12: Schéma représentant le cisaillement local dû à la force extérieure globale \vec{F} dans le plan "S" et selon la direction \vec{s} .

Le facteur de Schmid est le produit de cosinus dans la deuxième partie de l'équation. Sa valeur maximale est 0,5 (du fait de la configuration et des notations employées). Ce facteur de Schmid est utilisé pour les matériaux tant monocristallins que polycristallins. Plus sa valeur est élevée, plus le glissement sera facile. Bien sûr, toutes les données nécessaires au calcul du facteur de Schmid doivent être exprimées dans le même référentiel (celui du cristal est le plus couramment utilisé). Ces données sont : le vecteur unitaire normal au plan de glissement (\vec{n}_{sp}), le vecteur unitaire de la direction de glissement (\vec{s}) et le vecteur unitaire de la direction de traction (\vec{e}_2^s). Alors, le facteur de Schmid μ est donné par l'expression 4.6 :

$$\mu = (\vec{n}_{sp} \cdot \vec{e}_2^s) \times (\vec{s} \cdot \vec{e}_2^s) \quad (4.6)$$

Dans le cas du grain numéro 3, nous avons déterminé plus haut que le plan de glissement actif est $(\bar{1}\bar{1}1)$. Les trois directions de glissement possibles dans ce plan sont $[011]$, $[1\bar{1}0]$ et $[101]$, de facteurs de Schmid respectifs : $\mu_{[011]} = 0,26$, $\mu_{[1\bar{1}0]} = -0,42$ et $\mu_{[101]} = -0,16$. la direction qui correspond à la plus grande valeur du facteur de Schmid ($|\mu| = 0,42$) est donc $[1\bar{1}0]$. Le système actif est alors clairement identifié comme étant $(\bar{1}\bar{1}1)[1\bar{1}0]$. La même méthode, utilisée pour chacun des grains de la zone observée, permet une identification non ambiguë des systèmes de glissement de la surface analysée par AFM au cours de la déformation. D'après la théorie de Schmid, les grains qui possèdent les systèmes ayant le plus grand facteur de Schmid vont se déformer en premier selon ces systèmes, puis les grains ayant des systèmes à plus faible facteur

de Schmid, etc. . .

Intéressons-nous maintenant à la déformation plastique des trois grains numéros 2, 5 et 19. Nous utiliserons pour des raisons de lisibilité et de contraste les images obtenues en déflexion (mode erreur) pour détecter les lignes de glissement sur la séquence des 8 images de la surface prises à 496, 631, 710, 774, 900, 968, 1000 et 1070 N correspondant à des déplacements des mors de 0,30 , 0,35 , 0,40 , 0,45 , 0,50 , 0,55 , 0,60 et 0,65 mm respectivement par rapport à leur position de départ. La séquence d'images $20 \times 20 \mu m^2$ est présentée dans la figure 4.13. Nous constatons sur cette séquence que le contraste augmente avec la force appliquée et l'allongement relatif : ceci est dû au fait que le relief augmente de façon significative au cours de la traction, et donc l'erreur devient plus importante aux changements brusques de relief. Ensuite, on observe que certains grains ne sont pas déformés à 496 N, comme le grain n°2, alors que d'autres ont déjà des lignes de glissement, plus ou moins nombreuses (nombreuses pour le grain n°5, moins pour le grain n°19).

Nous avons suivi l'évolution de ces trois grains (2, 5 et 19) au cours de la déformation et nous avons pu, en mesurant l'angle des traces de plans de glissement, remonter aux plans activés dans les grains. En prenant comme direction de glissement celle qui, pour ce plan, possède le plus grand facteur de Schmid, nous pouvons déterminer la direction la plus probable selon laquelle le glissement s'est effectué dans ce plan (cf figure 4.14). Ainsi, nous avons pu caractériser les systèmes de glissements actifs pour chacun de ces grains à 1070 N. Les plans et directions de glissement sont rassemblés dans le tableau 4.1. On constate une très bonne corrélation entre les angles mesurés et ceux donnés par le calcul, ce qui permet l'indexation des systèmes de glissement. Dans certains cas, deux traces de glissement correspondant à deux plans de glissement peuvent donner un angle similaire avec la direction de traction. Il est alors impossible, pour un angle mesuré du même ordre, de déterminer avec certitude quel plan a été activé lors de la déformation.

L'analyse de ces données nous montre que dans un grain, quand deux systèmes de glissement s'activent l'un après l'autre au cours de la déformation, le facteur de Schmid du second système est quasiment systématiquement inférieur à celui du premier à s'activer. Pour le grain n°5 par exemple, le facteur de Schmid du premier système de glissement actif $(\bar{1}\bar{1}1)[101]$ est en valeur absolue égal à 0,49, tandis que celui du second système à se déclencher $(1\bar{1}1)[110]$ n'est que de

grain n°	angle mesuré	angle calculé	plan de glissement	μ	direction de glissement
2	-70°	-73°	$(\bar{1}\bar{1}1)$	-0,44	[101]
2	-47°	-46°	$(1\bar{1}1)$	0,48	[101]
5	+55°	+49°	$(\bar{1}\bar{1}1)$	-0,49	[101]
5	-32°	-27°	$(1\bar{1}1)$	0,25	[110]
19	-39°	-40°	$(1\bar{1}1)$	-0,46	[101]
19	+59°	+70°	$(\bar{1}\bar{1}1)$	0,32	[101]

TAB. 4.1: Tableau récapitulatif des systèmes de glissement identifiés à partir des images AFM (lecture directe des angles entre la trace de glissement et l'axe de traction) et des calculs réalisés à partir des données EBSD. Pour un même grain, les systèmes sont donnés par ordre d'apparition au cours de l'essai de traction.

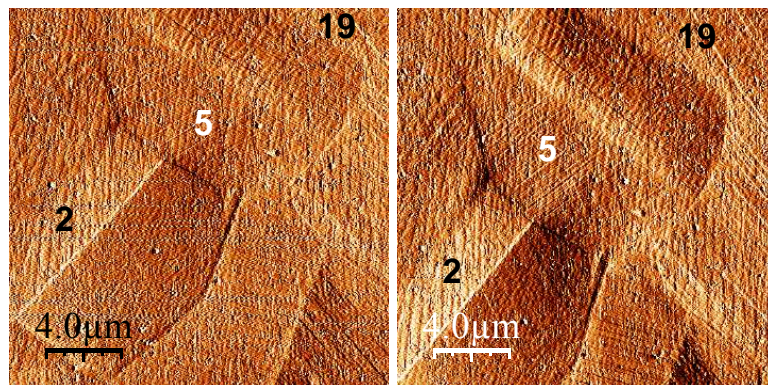
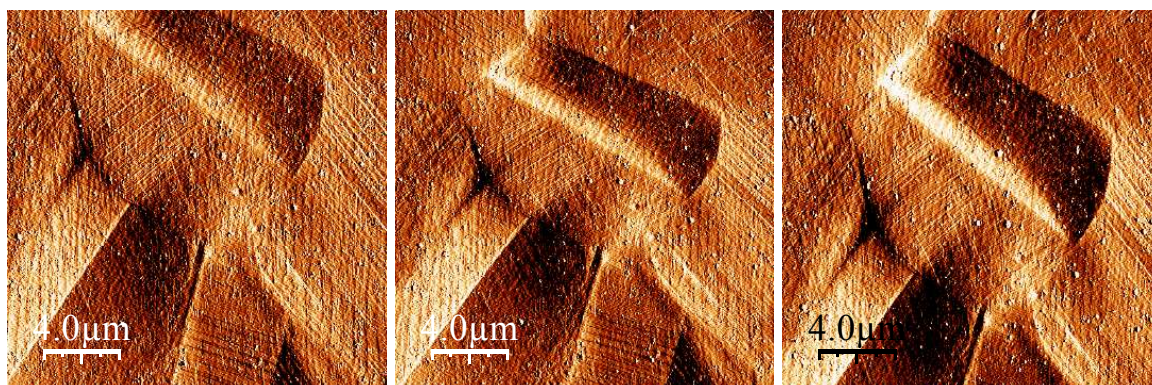
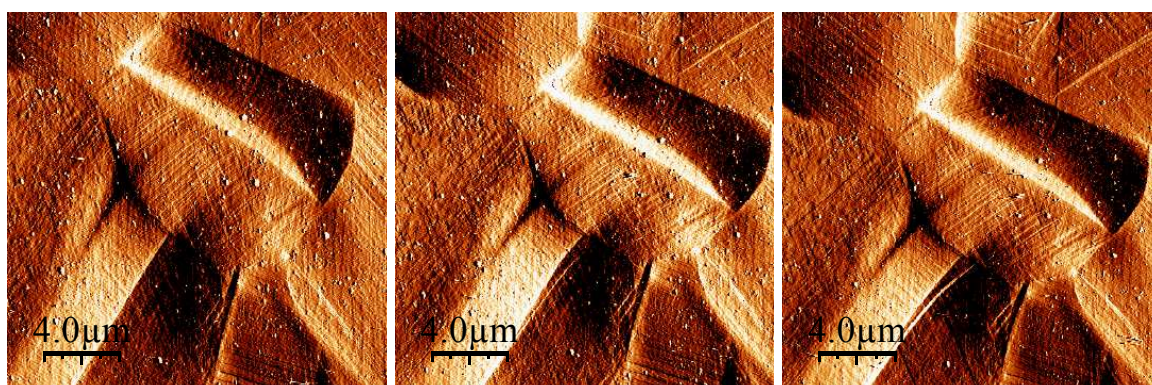
(a) 496 N ; $\Delta l=0,30$ mm(b) 631 N ; $\Delta l=0,35$ mm(c) 710 N ; $\Delta l=0,40$ mm(d) 774 N ; $\Delta l=0,45$ mm(e) 900 N ; $\Delta l=0,50$ mm(f) 968 N ; $\Delta l=0,55$ mm(g) 1000 N ; $\Delta l=0,60$ mm(h) 1070 N ; $\Delta l=0,65$ mm

FIG. 4.13: Séquence d'images AFM $20 \times 20 \mu m^2$ en mode erreur prises au cours de la traction entre 496 N et 1070 N. Les grains 2, 5 et 19 sont précisés dans les deux premières images. Les variations d'une image à l'autre sont dues à la dérive des tubes piézo-électriques créée par les changements de zones d'observation. Le contraste des images est constant dans toute la séquence.

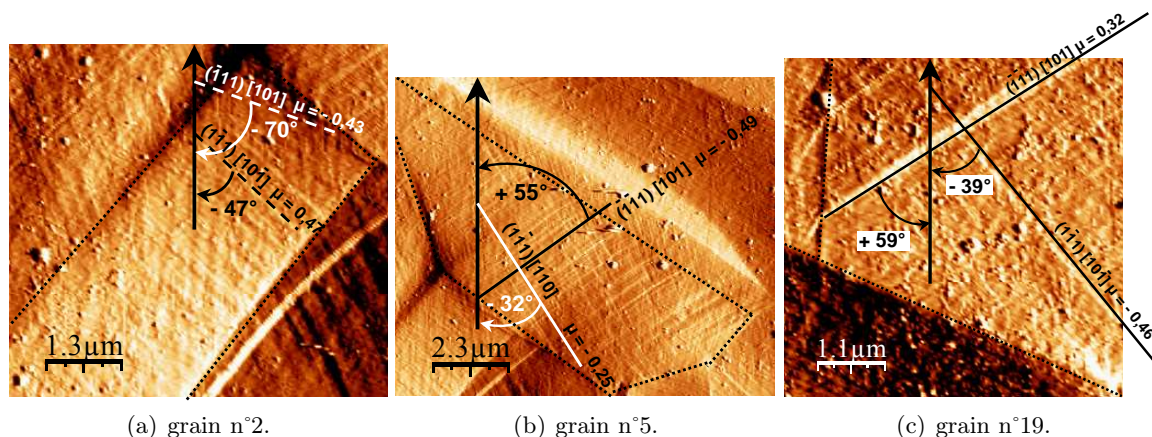


FIG. 4.14: Mesure des angles entre la trace de glissement et la direction de traction et indexation complète des systèmes de glissement pour les grains 2, 5 et 19. Images AFM mode erreur prises à 1070 N. Les pointillés soulignent les joints de grains et la flèche la direction de traction.

0,25. Il en va de même pour le grain n°19. Concernant le grain n°2, les deux systèmes activés possèdent de grands facteurs de Schmid, de valeurs similaires (0,44 et 0,48 en valeur absolue). Le facteur de Schmid semble donc un bon évaluateur théorique de l'ordre de déclenchement des différents systèmes de glissement à l'intérieur d'un même grain lors d'essais de traction.

Est-ce réellement un outil de prédiction? Dans un sens oui, puisqu'on constate un ordre d'apparition des systèmes de glissement correspondant à l'émergence des systèmes à haut facteur de Schmid, puis de ceux à plus faible facteur. On fait de plus l'hypothèse que lorsqu'un plan de glissement peut glisser favorablement selon deux directions, la direction favorisée sera celle de plus haut facteur de Schmid (ce qui n'empêche pas en réalité qu'*a priori* les glissements se fassent dans un même plan et selon deux directions différentes au cours de la traction). Le résultat ne se verra pas au niveau de la trace de glissement sur la surface. On considérera alors que le système suivant à être déclenché pour des contraintes plus élevées sera dans un plan de glissement différent. Dans le cas du grain n°19 par exemple, si on calcule les facteurs de Schmid pour les 12 systèmes possibles de glissement, on note 4 valeurs du facteur de Schmid au dessus de 0,25 (cf tableau 4.2). Si on utilise le facteur de Schmid comme outil de prédiction, le premier système activé sera celui ayant le plus grand facteur (-0,46) soit $(\bar{1}\bar{1}1)[10\bar{1}]$, ce qui est le cas dans la réalité (cf figure 4.15.a). Le second plus grand facteur de Schmid est 0,36 et correspond aussi au glissement selon le plan $(\bar{1}\bar{1}1)$, donc ne se verra pas sur les images AFM en surface. Le troisième plus grand facteur est 0,32 et correspond au système $(\bar{1}\bar{1}1)[101]$, qui est effectivement activé en second d'après les observations AFM *in situ* (figure 4.15.b). Ensuite viendrait le système $(\bar{1}11)[01\bar{1}]$, qui ne s'est pas déclenché au cours des expériences.

Cependant nous ne pouvons pas généraliser : en effet, si pour un grain on considère dans leur ensemble tous les systèmes de glissement possibles (12 en tout pour les glissements de premier ordre dans un cfc), et que l'on calcule les 12 facteurs de Schmid associés, il n'est pas évident de pouvoir déterminer à coup sûr quel système va s'activer en premier ni dans quel ordre les

plan de glissement	direction de glissement	facteur de Schmid	angle (°)
(111)	$[110]$	-0,01	+3
	$[10\bar{1}]$	0,03	
	$[01\bar{1}]$	0,04	
$(\bar{1}\bar{1}1)$	$[110]$	0,18	+70
	$[101]$	0,32 \leftarrow	
	$[011]$	0,14	
$(1\bar{1}1)$	$[110]$	-0,36 \leftarrow	-40
	$[10\bar{1}]$	-0,46 \leftarrow	
	$[011]$	0,09	
$(\bar{1}11)$	$[110]$	-0,17	+43
	$[011]$	-0,27 \leftarrow	
	$[101]$	0,10	

TAB. 4.2: Tableau rassemblant les facteurs de Schmid et les angles entre trace de plans de glissement et la direction de traction pour les 12 systèmes primaires de glissement du grain n°19.

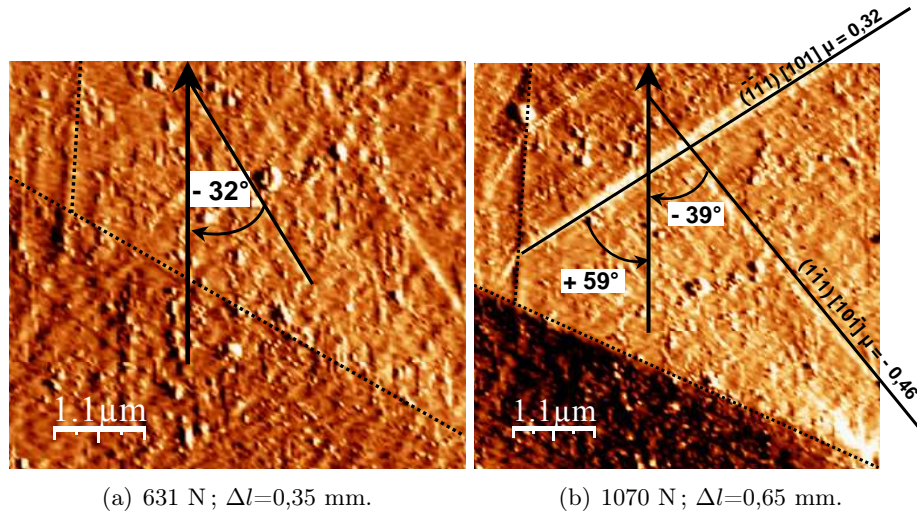


FIG. 4.15: Images AFM montrant les activations successives de systèmes de glissement au cours de la traction (sens de traction selon la flèche) dans le grain n°19.

activations vont se faire au cours de la traction. Pour le grain n°2, on ne peut prédire l'ordre d'apparition des traces de glissement à partir des facteurs de Schmid car on dénombre 3 systèmes à très haut facteur de Schmid et de valeurs similaires (0,48 ; 0,44 ; 0,42). Ces trois systèmes ont donc *a priori* les mêmes chances de s'activer sous la contrainte et on ne peut prédire leur ordre d'apparition. En ce qui concerne le grain n°5, une prédiction réalisée uniquement à partir des valeurs du facteur de Schmid serait erronée (d'après les observations effectuées *in situ*). En effet, si on observe les 12 facteurs de Schmid associés aux systèmes de glissement potentiels (tableau 4.3), on donnerait comme premier système à se déclencher $(\bar{1}\bar{1}1)[101]$ ($|\mu|=0,49$), puis en second le

système $(111)[10\bar{1}]$ ($|\mu|=0,46$) et enfin le troisième $(\bar{1}\bar{1}1)[110]$ ($|\mu|=0,25$). Or dans la réalité, le premier correspond mais le second à s'activer expérimentalement est le troisième de la prédiction (figure 4.16). Le facteur de Schmid ici n'est donc plus recevable comme outil de prédiction de l'ordre de déclenchement des systèmes de glissement (ou d'apparition des traces de glissement).

plan de glissement	direction de glissement	facteur de Schmid	angle (°)
(111)	$[110]$	0,22	-58
	$[10\bar{1}]$	0,46 \Leftarrow	
	$[01\bar{1}]$	0,24	
$(\bar{1}\bar{1}1)$	$[\bar{1}\bar{1}0]$	-0,19	+49
	$[\bar{1}01]$	-0,49 \Leftarrow	
	$[011]$	-0,30	
$(1\bar{1}1)$	$[110]$	0,25 \Leftarrow	-27
	$[10\bar{1}]$	0,14	
	$[011]$	0,11	
$(\bar{1}11)$	$[110]$	-0,15	14
	$[011]$	-0,05	
	$[101]$	-0,11	

TAB. 4.3: Tableau rassemblant les facteurs de Schmid et les angles entre trace de plans de glissement et la direction de traction pour les 12 systèmes primaires de glissement du grain n°5.

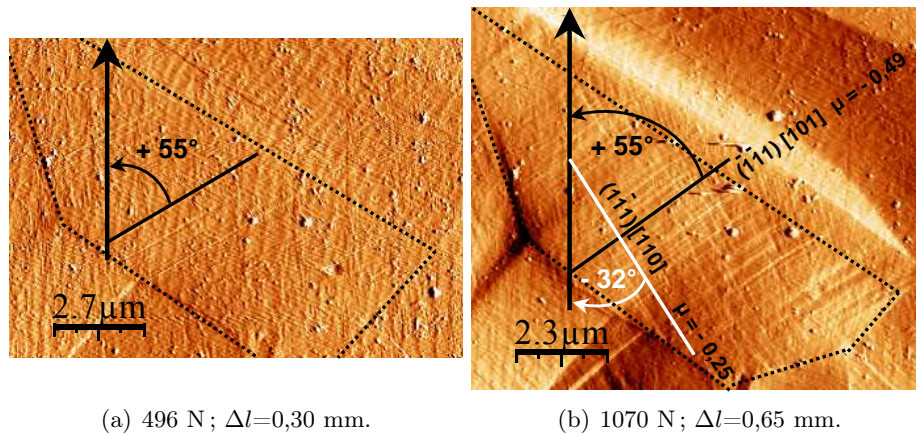


FIG. 4.16: Images AFM montrant les activations successives de systèmes de glissement au cours de la traction (sens de traction selon la flèche) dans le grain n°5.

Par ailleurs, une autre limite de l'utilisation du facteur de Schmid réside dans la comparaison des systèmes actifs dans plusieurs grains. En effet, en comparant uniquement les valeurs des facteurs de Schmid dans les différents grains, on ne peut pas déterminer quel grain va "glisser" en premier par rapport aux autres. Il faut donc se restreindre, dans le cas de velléités de prédiction, à considérer chaque grain individuellement. Par exemple, entre le grain n°2 et le grain n°3 (non

montré ici), celui qui possède le système ayant le plus grand facteur de Schmid est le n°2 ($|\mu|=0,48$) alors que c'est dans le grain n°3 qu'apparaissent en premier les lignes de glissement ($|\mu|=0,42$).

L'utilisation du facteur de Schmid est donc justifiée *a posteriori* (à partir des images AFM) et ce facteur nous permet de discriminer les systèmes de glissement qui se sont réellement activés à l'intérieur des grains au cours de l'essai de traction en fonction de la contrainte appliquée.

Une autre information donnée par le facteur de Schmid est un encadrement de la valeur locale de cisaillement critique au delà duquel les piles de dislocations vont bouger d'un bloc et créer le glissement plastique irréversible. En effet, en reprenant la définition initiale du facteur μ (équation 4.5) on peut encadrer la valeur critique de τ à partir des observations AFM *in situ*. Ce $\tau_{critique}$ est plus grand que le τ calculé sur une image avant glissement et inférieur à celui calculé sur une image après glissement. Par exemple, pour le grain n°2 le premier système de glissement s'active entre 496 et 631 N, et le second système entre 771 et 900 N. Ces valeurs de force sont mesurées par la jauge de force au niveau des mors de l'éprouvette. On sait d'après les simulations que la contrainte réelle au centre de l'éprouvette est 5 fois supérieure à celle appliquée aux extrémités. La section de l'éprouvette au niveau des mors étant de $0,8 \times 19 = 15,2 \text{ mm}^2$, on en déduit que la section équivalente au niveau du centre de l'éprouvette est de $3,04 \text{ mm}^2$. Les contraintes réelles sont donc calculables, ainsi que les contraintes locales de cisaillement pour chacun des systèmes de glissement. Ces valeurs sont assemblées dans le tableau 4.4.

système de glissement	$ \mu $	σ_{min} (MPa)	σ_{max} (MPa)	τ_{min} (MPa)	τ_{max} (MPa)
($\bar{1}11$)[101]	0,44	163	208	72	91
($\bar{1}\bar{1}1$)[10 $\bar{1}$]	0,48	254	296	122	142

TAB. 4.4: Valeurs calculées des contraintes locales de traction (σ) et de cisaillement (τ) avant et après activation des deux systèmes de glissement du grain n°2 au cours de la traction.

On déduit de ces calculs les encadrements suivants des contraintes de cisaillement critique pour chacun des systèmes de glissement :

- $\tau_{crit} (\bar{1}11)[101] \in [72; 91] \text{ MPa}$
- $\tau_{crit} (\bar{1}\bar{1}1)[10\bar{1}] \in [122; 142] \text{ MPa}$

En considérant uniquement les facteurs de Schmid, proches (0,44 et 0,48), nous aurions pu croire que les deux systèmes de glissement auraient eu le même ordre de grandeur de contrainte de cisaillement critique. Cette différence mesurée et calculée est due essentiellement au fait qu'une fois les dislocations ayant bougé selon un système, elles entrent en interaction avec celles qui se propagent selon un autre système et les bloquent, créant ainsi des résistances complémentaires au mouvement des dislocations du second système. De plus, les joints de grains jouent un rôle (barrière de concentrateur de dislocations), ainsi que la géométrie du grain par rapport à ses voisins, dans cette résistance mécanique. D'où une augmentation de la contrainte de cisaillement critique nécessaire pour déplacer une pile de dislocations dans le deuxième système (il faut fournir presque deux fois plus d'énergie que pour le premier système). On peut donc avoir accès approximativement à la valeur des contraintes de résistance dues aux interactions entre les dislocations

des deux systèmes : entre 30 et 70 MPa.

La combinaison des observations AFM *in situ* et des données EBSD obtenues avant déformation nous permet ainsi de déterminer avec précision les systèmes activés lors de l'essai de traction et leur ordre d'activation. Elle permet aussi d'accéder au nombre de dislocations impliquées dans la création des marches de glissement sur la surface.

4.3.2.2 Vecteurs de Burgers et dislocations

Dans un cfc, les dislocations mouvant dans les plans denses possèdent un vecteur de Burgers du type $\frac{a}{2} \langle 110 \rangle$ (normalisé). Les marches de glissement observées en surface sont le fruit de l'émergence des dislocations ayant ce type de vecteur de Burgers, qui est orienté selon la direction de glissement. Donc si on nomme \vec{n} le vecteur unitaire normal à la surface, \vec{b} le vecteur de Burgers normalisé et h la hauteur d'une marche, on peut connaître le nombre de dislocations associées au glissement. Le schéma de la figure 4.17 illustre une configuration possible du glissement.

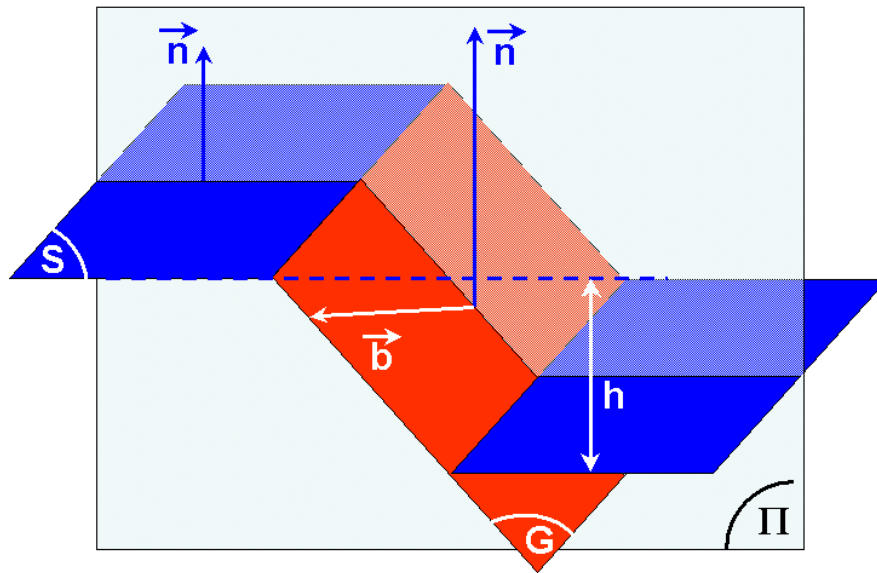


FIG. 4.17: Schéma représentant une marche de glissement de hauteur h et les différentes notations utilisées dans les calculs. Le plan "S" représente la surface du grain, "G" est le plan de glissement et "Pi" est un plan mathématique perpendiculaire à "S" montrant que \vec{b} et \vec{n} ne sont pas dans le même plan.

En effet, nous voyons sur le schéma 4.17 que si m est le nombre de dislocation, nous avons la relation 4.7 :

$$h = m \vec{b} \cdot \vec{n} \quad (4.7)$$

Pour illustrer ces propos, nous nous sommes intéressés aux marches du grain n°2. Ce grain, nous l'avons vu, présente deux systèmes actifs lors de l'essai de traction, $(\bar{1}11)[101]$ puis $(1\bar{1}1)[10\bar{1}]$.

Nous avons mesuré à partir des images AFM recueillies les hauteurs de marches en fonction de la force extérieure appliquée et nous avons calculé à combien de dislocations elles étaient associées. Le plan de la surface du grain n°2 au début de l'essai a pour orientation (114). Pour le premier système activé, nous avons donc :

$$\vec{b} = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (4.8)$$

a étant le paramètre de maille du cristal, soit pour un acier austénitique (cfc) 3,54 Å. La normale au plan de la surface (normalisée) s'exprime de la manière suivante :

$$\vec{n} = \frac{1}{\sqrt{18}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 4 \end{pmatrix} \quad (4.9)$$

L'équation 4.7 nous donne alors :

$$h = m \frac{a}{2\sqrt{18}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 4 \end{pmatrix} = m \frac{3,54 \times 5}{2\sqrt{18}} \quad (4.10)$$

D'où pour le premier système de glissement, le nombre m de dislocations émergées correspondant à une hauteur de marche h s'exprime selon l'équation 4.11 :

$$m = h \frac{2\sqrt{18}}{3,54 \times 5} \quad (4.11)$$

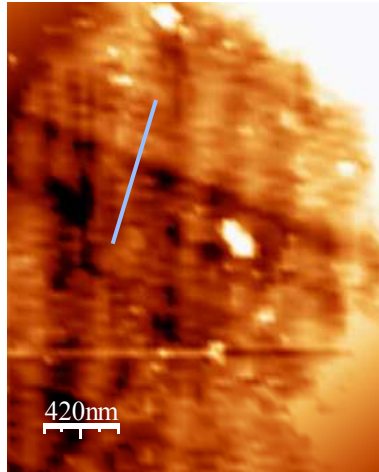
Après mesure sur la figure 4.18 de la hauteur d'une marche du premier système de glissement (à 631 N), nous trouvons $h = 30$ Å. D'après l'équation 4.11, nous obtenons $m = 14$. Cette marche de 30 Å est donc due à l'émergence de 14 dislocations.

Pour le second système de glissement, à savoir $(1\bar{1}1)[10\bar{1}]$, on détermine de la même manière la relation liant m à h . La mesure de la hauteur de marches après activation du glissement nous donne une valeur moyenne de 140 Å, soit 112 dislocations (cf figure 4.19).

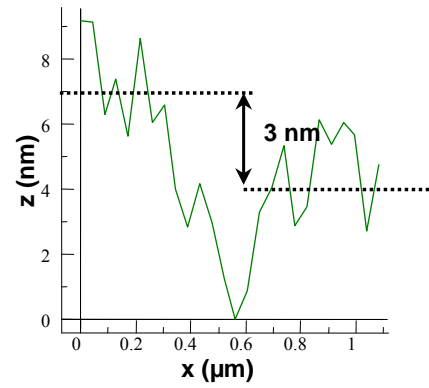
L'analyse de la hauteur des marches a été faite au cours de la déformation pour le grain n°2 : dans le premier système de glissement, une seule marche de glissement apparaît ; par contre, dans le second système au moins 3 marches détectables apparaissent. On a donc pu suivre l'évolution de ces marches en fonction de la force extérieure appliquée, et donc de la contrainte locale de cisaillement (τ).

Si le nombre de dislocations ayant émergé m est tracé en fonction de τ pour les deux systèmes (figure 4.20), deux choses apparaissent : d'une part, le nombre de dislocations activées par unité de contrainte est constant au delà d'une valeur seuil de τ pour les deux systèmes de glissement. Ce seuil est appelé contrainte de cission critique.

On constate d'autre part que pour le second système, le nombre de dislocations émergées atteint une valeur maximale de 112-120 dislocations pour le glissement le long d'un plan. Une

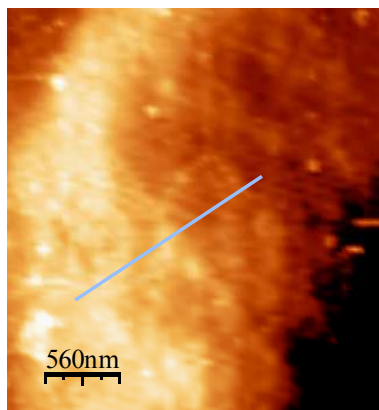


(a) Image AFM d'une marche due au glissement du premier système.

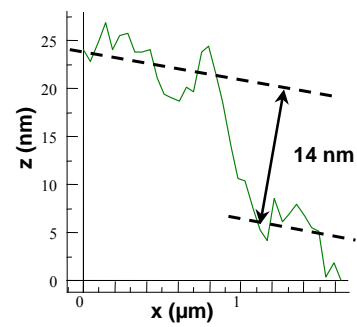


(b) Profil tracé perpendiculairement à la marche de l'image de gauche.

FIG. 4.18: Détermination de la hauteur d'une marche du grain n°2 à 631 N.



(a) Image AFM d'une marche après activation du second système.



(b) Profil tracé perpendiculairement à la marche de l'image de gauche.

FIG. 4.19: Détermination de la hauteur d'une marche due au second système de glissement du grain n°2 à 968 N.

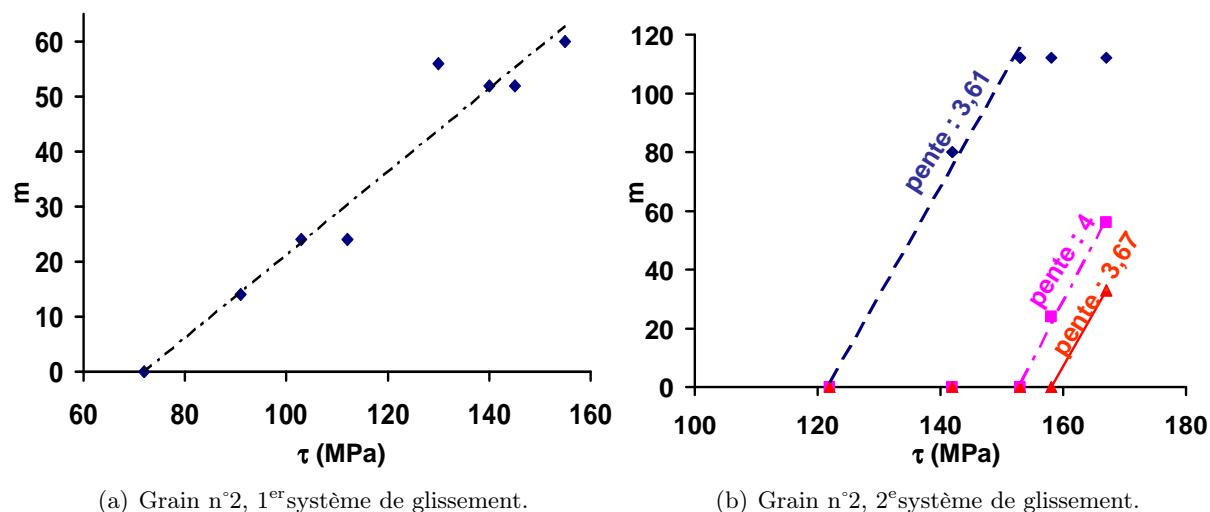


FIG. 4.20: Évolution du nombre de dislocations émergées en surface "m" en fonction de la contrainte de cisaillement " τ ".

contrainte supplémentaire ne semble pas changer la hauteur de la marche correspondant à ce plan. Le nombre de dislocation émergées atteint donc un niveau de saturation. En fait une source de dislocations peut être activée quand la contrainte de friction est inférieure à la contrainte effective. La contrainte effective correspond à la somme de la contrainte appliquée et de la contrainte engendrée par les autres empilements de dislocations dans le plan. Les dislocations se gênent les unes les autres dans leur mouvement. Les dislocations ne sont plus générées à partir du moment où la contrainte de friction due aux empilements de dislocations existants devient égale à la contrainte effective. Alors, d'autres sources de dislocations s'activent et de nouvelles lignes de glissement apparaissent sur d'autres zones de la surface.

C'est par exemple ce que l'on constate sur la figure 4.20.b pour le glissement représenté en violet. En effet, on observe l'activation de glissements dans d'autres plans parallèles. Pour les trois marches considérées, la pente de la courbe lorsque les dislocations émergent semble constante quel que soit le plan actif (pente calculée de 3,6/4 dislocations par MPa en cisaillement). Si on avait un monocristal, on pourrait déduire de ces constatations que la contrainte de cisaillement minimale nécessaire à l'émergence d'une dislocation à la surface est de l'ordre de 250 à 280 kPa, à partir du moment où le train de dislocations se met en mouvement. Cependant les contraintes locales dans un polycristal sont complexes (influence des grains voisins) donc nous ne pouvons rien affirmer de tel ici. D'autre part, les techniques utilisées ne nous renseignent pas sur l'épaisseur des grains, facteur important sur le nombre de dislocations émergeant, notamment la valeur seuil observée. Man *et al.* montrent qu'en fatigue, la hauteur des bandes de glissement extrudées de la surface est proportionnelle à la profondeur du grain [157]. Un phénomène similaire peut très bien se produire dans notre cas. En effet on constate aussi que la pente de la courbe de la figure 4.20.a (0,80 dislocation par MPa) est inférieure à celle de la figure 4.20.b, ce qui semble contradictoire avec le fait que cette courbe correspond au premier système à s'activer, donc de glissement plus facile... Comme nos calculs ne tiennent pas compte des interactions entre le grain n°2 et ses

voisins ni entre les dislocations elles mêmes, ces valeurs ne sont pas réalistes et notre étude se limitera ici en ce qui concerne les dislocations dans les systèmes actifs de glissement.

4.4 Conclusion

L'AFM se révèle être un outil très puissant pour étudier *in situ* la déformation plastique d'un matériau, en l'occurrence un acier inoxydable. Ses avantages par rapport au MEB ou au MET sont multiples : il permet l'observation à l'air, et donne une dimension topographique à la surface, difficilement accessible avec ces deux types de microscopes. Des hauteurs de marches de glissement de quelques Å seulement sont effectivement détectées. Il devient alors possible d'accéder aux tout premiers stades de la déformation de la surface. Combiné à la technique de l'EBS, le suivi *in situ* par AFM de l'évolution de la surface au cours de l'essai de traction devient quantitatif. En effet, par l'intermédiaire du calcul des facteurs de Schmid, nous sommes parvenus à indexer totalement les systèmes de glissement actifs sur une zone de la surface, ainsi que leur ordre d'apparition. Même si ce facteur μ n'est pas un outil fiable de prédiction concernant l'ordre d'activation des systèmes de glissement, il s'est avéré efficace pour identifier une direction de glissement des plans activés sur les images AFM. La hauteur des marches de glissement, mesurée par l'AFM, nous a également permis, par l'intermédiaire de μ , de remonter au nombre de dislocations ayant émergé à la surface de l'échantillon en fonction de la déformation (de 10 à 110 dislocations environ). Nous avons montré que pour un système de glissement donné, la propagation des dislocations vers la surface se fait de manière continue en fonction de la contrainte appliquée, jusqu'à saturation pour environ 110 dislocations. La caractérisation *in situ* du système (l'acier inoxydable) sous déformation est complète, le montage associant l'AFM et la platine de traction validé.

Ces observations nous ont permis d'appréhender les qualités mais aussi les limites de notre montage : de telles expériences sont relativement lourdes à réaliser (EBS, puis traction fractionnée *in situ* par AFM), la surface est légèrement dégradée par l'analyse EBS préliminaire... D'autre part, la polycristallinité du matériau constitue à elle seule un frein aux interprétations des résultats. Ces limites dues à la conception même du montage sont autant de facteurs qu'il faudra prendre en compte dans la partie suivante concernant la corrosion sous contrainte.

Des études complémentaires permettant de quantifier les variations de contraintes locales dans chaque grain pourraient être réalisées, en utilisant la simulation numérique (éléments finis) et des observations EBS plus fines, permettant indirectement la visualisation des contraintes [158].

Chapitre 5

Corrosion sous contrainte en milieu chloruré

Dans les deux chapitres précédents, nous avons montré la faisabilité d'un suivi *in situ* par AFM de la corrosion par piqûres et de la déformation d'une surface d'acier inoxydable. La corrosion sous contrainte (CSC) est un phénomène récurrent dans le monde industriel, en particulier dans le secteur nucléaire, puisqu'il touche les circuits de refroidissement ou les circuits primaires. Dans l'eau pressurisée à 300 °C passant dans des canalisations, on remarque que la corrosion s'initie toujours au niveau des coudes, dont la seule différence avec le reste du circuit tient du fait qu'ils sont précontraints. La CSC peut, elle aussi, être accélérée par la présence d'ions chlorures dans la solution en contact avec l'acier inoxydable, et peut même entrer en concurrence avec le phénomène de piqûration. Par exemple, dans les parties précédentes, on peut aussi dire que les joints de grains sont le lieu de contraintes qu'exercent les grains les uns sur les autres, mais que les gradients de contraintes sont trop faibles pour pouvoir être étudiés ici. L'alternative est donc d'imposer des contraintes au matériau et d'observer son comportement en corrosion à l'échelle submicronique. Les études actuelles en corrosion sous contraintes se font essentiellement dans des milieux extrêmement agressifs, comme $MgCl_2$ concentré et à chaud (150 °C) ou HCl concentré. Nous espérons, en exploitant la précision de l'AFM, détecter les prémices de la fissuration due à la corrosion sous contrainte dans un milieu faiblement agressif.

Après une courte première partie concernant le phénomène de corrosion-abrasion, gênant pour nos mesures *in situ*, nous aborderons le vif du sujet dans la seconde partie, qui traite de l'impact de contraintes macroscopiques sur l'initiation de corrosion localisée à la surface de l'acier inoxydable. En effet, les laboratoires de corrosion sous contrainte en milieu plus agressif utilisent des éprouvettes en selle de cheval, qui concentrent tous ces types de contraintes macroscopiques : tension, compression et toutes les intensités de contraintes. Dans nos expériences, ces contraintes macroscopiques sont apportées par la platine de déformation. Le montage expérimental présenté au chapitre 2 trouve ici sa finalité.

5.1 Abrasion-corrosion

Au cours de nos nombreuses expériences *in situ* en solution et à potentiel contrôlé, nous avons parfois été confronté à un problème d'abrasion de la surface balayée par la pointe. En effet, que ce soit sous contrainte extérieure ou non, nous avons constaté dans certaines conditions électrochimiques, lorsque la zone d'observation est agrandie après un balayage long d'une plus petite zone, la formation d'un trou de forme carrée sur la surface. Ce trou a les dimensions de la petite zone balayée auparavant. On en déduit que ce trou a été créé par le frottement de la pointe sur la surface puisque les images ont été réalisées en mode contact (la pointe frotte sur la surface). La figure 5.1 montre la morphologie de la surface après un balayage pendant 3 heures au potentiel de piqure d'une zone de $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ au centre de la zone de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ observée.

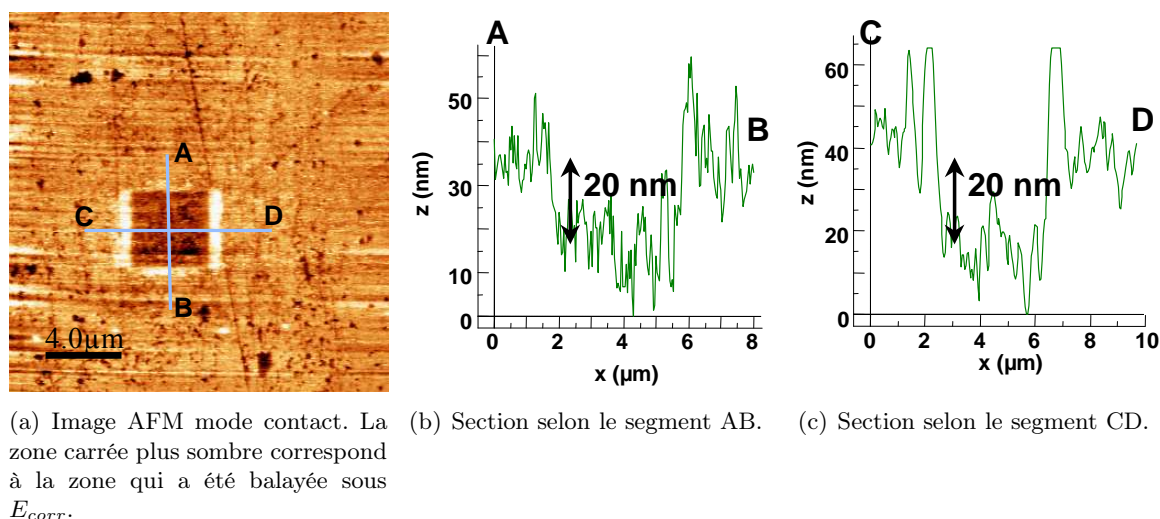


FIG. 5.1: Figure d'abrasion de la surface créée par le balayage de la pointe pendant 3 heures en solution au potentiel de piqure.

Une rapide évaluation de la force exercée par la pointe sur la surface nous donne une valeur de 5 à 10 nN (d'après la constante de raideur du cantilever donnée par le fournisseur). La pression exercée par la pointe sur la surface, si on estime l'aire de contact comprise entre 50 et 100 nm^2 , est évaluée à environ 100 MPa, ce qui n'est pas négligeable et pourrait abraser la surface. Seulement comment expliquer le fait qu'au cours de toutes nos études à potentiel libre ou à l'air, nous n'ayons jamais constaté une telle dégradation de la surface par la pointe? On en déduit que cette pression à elle seule ne suffit pas pour abraser la surface. L'électrochimie joue donc *a priori* un rôle dans cette abrasion sous potentiel anodique.

Les conditions électrochimiques pour lesquelles nous avons remarqué de telles modifications de surface sont particulières. En effet, en étudiant l'influence du potentiel appliqué à l'échantillon sur l'abrasion de la surface par la pointe, nous avons constaté que la surface se dégrade sous l'effet de la pointe uniquement pour les potentiels anodiques élevés (proches du potentiel de piqure, figure 5.1). Nous remarquons aux bords du trou des lèvres en relief, correspondant à de la matière accumulée là sans doute par la pointe. Si l'abrasion était un phénomène uniquement mécanique,

la matière enlevée serait poussée par la pointe sur les bords de la zone balayée par la pointe et le volume de lèvres devrait être égal à celui du trou. On remarque sur la figure 5.1 que le trou a une profondeur de 20 nm sur une aire de $16 \mu m^2$ et que les lèvres font environ $1 \mu m$ de large sur $4 \mu m$. Un calcul majorant la valeur du volume des deux lèvres (à gauche et à droite du trou sur la figure) donne un volume de $0,16 \mu m^3$ pour les lèvres et de $0,32 \mu m^3$ pour le trou. Il manque donc environ $0,16 \mu m^3$. On peut alors supposer que ce volume manquant correspond à une dissolution de matière, favorisée par le frottement de la pointe sur la surface et par un potentiel fortement anodique. Ce phénomène est la corrosion-abrasion.

Nos études ont parfois été interrompues à cause de cette corrosion-abrasion qui fausse le comportement local de la surface dans la zone balayée. Même en réglant au minimum la force appliquée par la pointe sur la surface (à la limite du décrochement de la pointe), ce phénomène peut persister. C'est donc là une limite à nos observations *in situ* par AFM en mode contact en solution à potentiel contrôlé.

5.2 AFM *in situ* et corrosion en traction

Au vu des résultats encourageants obtenus sous contraintes résiduelles, nous avons réalisé une étude sous contrainte appliquée, utilisant ainsi le montage dans toutes ses capacités : les observations AFM qui suivent ont été réalisées *in situ* en solution chlorurée, alors que l'éprouvette était soumise à un essai de traction. Nous avons mené à bien des essais au potentiel de corrosion libre, puis dans la gamme de potentiel où l'acier est passif et enfin au potentiel de piqûre. Le but de ces essais est de trouver à partir de quels défauts générés par les contraintes les fissures s'initient en surface. Il n'est en aucun cas question de suivre *in situ* la propagation des fissures de corrosion sous contrainte, qui se propagent vers l'intérieur de l'échantillon *a priori*.

5.2.1 Au potentiel de corrosion libre

À la différence de la corrosion par piqûres, pour laquelle la durée des expériences *in situ* par AFM est trop courte pour détecter une quelconque nucléation de piqûres, il était raisonnable de penser que l'application locale d'une forte contrainte pourrait accélérer la corrosion ou favoriser certains modes de corrosion et rendre possible les observations *in situ* par AFM de fissures ou piqûres à l'échelle submicronique.

Pour pouvoir déceler le moindre changement sur la surface (par exemple création d'une fissure) nous avons dû nous recaler exactement sur la même zone tout au long de la traction. Entre deux étapes de la traction, les observations durent entre 2 et 4 heures afin de laisser aux fissures éventuelles le temps de se former.

L'expérience totale a duré environ 40 heures : environ 2 heures en solution sous faible contrainte (100 N), puis 30 heures pour la traction elle-même et enfin 10 heures à allongement constant, correspondant à une contrainte initiale de 700 N. La figure 5.2 rend compte du suivi de la zone au cours de la traction et au cours du temps. L'image figure 5.2.a a été réalisée à contrainte imposée nulle en solution après que l'échantillon a été exposé 2 heures à la solution. On observe bien les différents grains et la présence d'une piqûre au niveau d'un joint triple ou

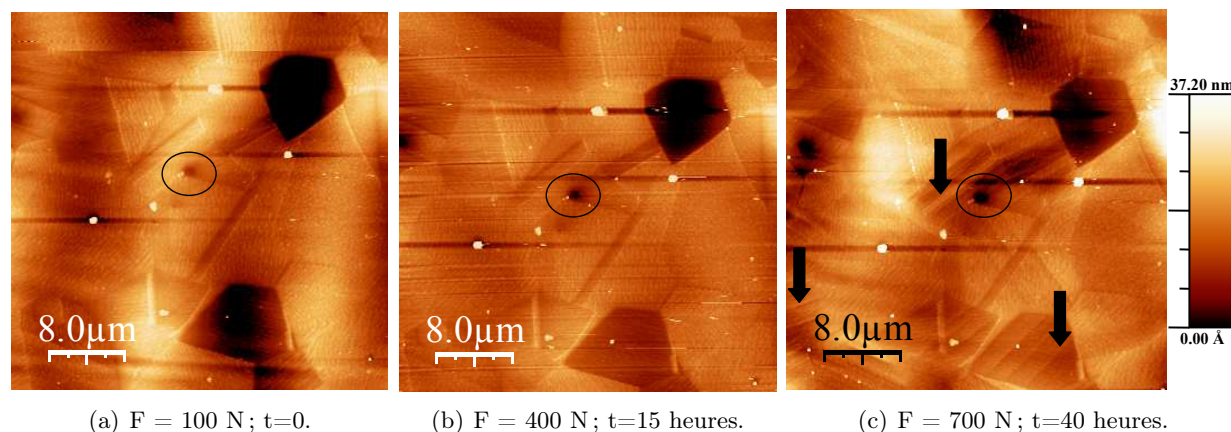


FIG. 5.2: Séquence d'images AFM (même échelle verticale) de la surface en solution au potentiel de corrosion libre et au cours de la traction. La force indiquée est la force globale appliquée à l'éprouvette. De (a) à (c), deux variables augmentent : le temps et la force appliquée.

d'une macule, entourée en noir sur la figure. Aucune ligne de glissement n'est présente initialement sur la surface. L'image figure 5.2.b a été enregistrée pendant l'essai de traction après 1h à 400 N, soit après 15 heures en solution. On remarque qu'il n'y a toujours pas de trace de déformation plastique sur la surface. L'image de la figure 5.2.c a été enregistrée après l'essai de traction : la contrainte est maintenue constante vers 700 N et la surface est balayée par la pointe à intervalles réguliers sur une durée de 10 heures. On note sur cette image que des lignes de glissement sont apparues sur la surface (cf flèches). Par contre, à part la piqûre initiale aucune piqûre n'est apparue sur la surface, ni aucune fissure au niveau des joints de grains ni au niveau des lignes de glissement, ce qui est décevant. En effet, nous espérons que la déformation plastique induirait, par l'intermédiaire de l'émergence des marches de glissement, des ruptures locales du film passif, créant ainsi des zones de dissolution préférentielle, donc d'initiation de corrosion sous contrainte transgranulaire, ce qui n'est finalement pas le cas ici.

Néanmoins, cette série d'observations nous fournit tout de même certaines informations méritant notre attention. Tout d'abord, si on trace un profil de la piqûre présente initialement, on remarque que la profondeur de cette piqûre évolue dans le temps comme le montre la figure 5.3. On voit même que la piqûre, après s'être formée, croît dans un premier temps en s'élargissant latéralement (à $t_0 + 15\text{h}$), puis sa croissance reprend en profondeur. Au final en 25 heures (40 - 15), la piqûre a cru de 5 nm, soit une vitesse de croissance de $5.10^{-14} \text{ m.s}^{-1}$, de trois ordres de grandeur inférieure à celle déterminée sous potentiel de piqûre ($1,8.10^{-11} \text{ m.s}^{-1}$), ce qui est tout à fait logique.

D'autre part, cette expérience confirme la faisabilité d'une étude *in situ* par AFM de la même zone de la surface d'un acier inoxydable immergé en solution corrosive pendant un essai de traction, ce qui est encourageant pour la suite de cette étude. Il semblerait donc qu'il faille activer, comme pour la piqûration, les mécanismes régissant la corrosion sous contrainte en contrôlant le potentiel imposé à l'échantillon.

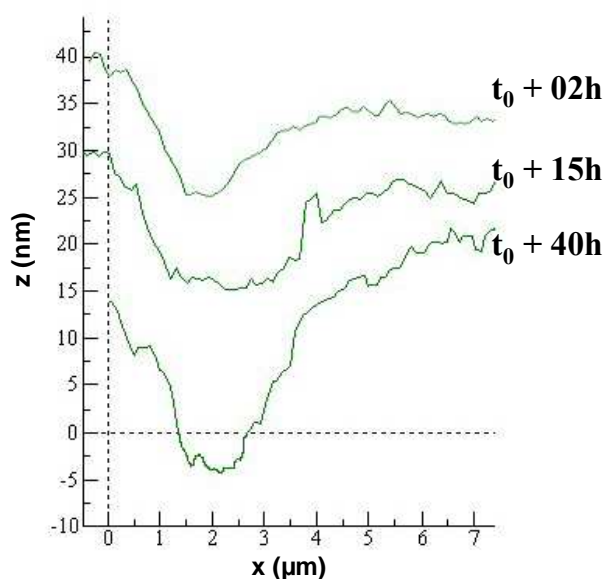


FIG. 5.3: Évolution de la profondeur de la piqure entourée dans la figure 5.2 au cours du temps.

5.2.2 Dans le domaine passif

Malgré des cinétiques très lentes à température ambiante prévues pour la CSC de type A (cf chapitre 1), nous avons estimé que la résolution verticale de l'AFM pouvait nous permettre de visualiser la formation de fissures de corrosion indétectables par les techniques classiques (microscopie optique, MEB). Nous nous sommes donc placés dans une gamme de potentiels où l'acier est passif et avons observé le comportement de la surface sous contrainte. Deux types d'essais ont été effectués. Pour le premier nous avons imposé le potentiel, puis nous avons effectué l'essai de traction. Pour le second, nous avons fait l'inverse : l'essai de traction pour imposer une contrainte élastique constante à l'échantillon, puis un balayage anodique stoppé au potentiel désiré. De cette manière, nous pouvons étudier deux cas distincts : dans le premier type d'essais, nous observons les effets de la rupture locale du film passif ou de sa fragilisation au niveau des marches de glissement, et dans le second type d'essais, l'effet d'une contrainte statique. Les résultats présentés ne sont que préliminaires, ces études ayant abouties dans les derniers mois d'expérimentation.

Un essai de traction a été mené sous un potentiel de -41 mV par rapport à notre pseudo référence d'AgCl, c'est-à-dire dans le tout début du plateau de passivation. La courbe 5.4 montre un décrochement en courant à ce potentiel. En effet, le potentiel a été fixé pendant 15 heures, après qu'on a fait un balayage en potentiel classique depuis des valeurs cathodiques, et l'état de surface a été modifié. Il en résulte que le potentiel libre en fin d'expérience a changé et s'est dirigé vers les potentiels anodiques comme on le constate sur la courbe. Nous avons continué le balayage de manière à vérifier que nous n'étions pas passé en piquuration, qui apparaît ici autour de +50 mV .

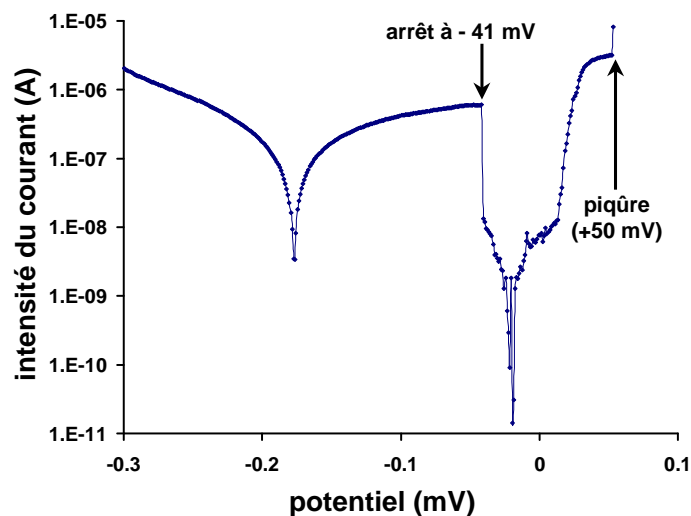


FIG. 5.4: Courbe de polarisation anodique correspondant à l'expérience de CSC de type A à potentiel fixé à -41 mV.

La traction s'est effectuée en cinq étapes selon une courbe de traction classique (cf partie 4) jusqu'à 736 N. La durée de l'imagerie étant longue, les intervalles de temps entre chaque image de la même zone de la surface sont d'environ deux heures, sauf pour l'image présentée à 736 N, séparée de la précédente de cinq heures, pour laisser le temps à une éventuelle fissure de corrosion de se développer. Lors de l'expérience, il a été difficile de sélectionner une petite zone propice au développement de corrosion sous contrainte. Nous avons en conséquence choisi une zone au niveau de grains de grande taille, susceptibles de se déformer facilement. Malheureusement, malgré la déformation plastique apparente de la surface dans la petite zone sélectionnée, nous n'avons pu détecter aucune initiation de fissure, que ce soit au niveau des joints de grains ou des marches de glissement. Cependant, en étudiant attentivement les images AFM de $80 \times 80 \mu m^2$ en dehors de la petite zone évoquée précédemment, nous avons détecté la formation d'une petite fissure au niveau d'un joint de grains. Malgré la moins bonne résolution des images (l'agrandissement étant uniquement numérique), nous avons pu visualiser cette fissure. La figure 5.5 montre l'évolution de la surface au cours du temps et au cours de la traction.

Le codage de couleurs est choisi afin que le niveau de la surface initiale apparaisse toujours en rouge. L'échelle verticale est de 53 nm pour les 6 images. On constate qu'entre 18 N et 413 N, la surface ne semble pas modifiée. Par contre, à partir de 590 N, on remarque un écartement et un approfondissement de l'espace intergranulaire, visualisé sur la figure par l'apparition de la couleur bleue. Au niveau du joint de grains, des cavités se forment, coalescent et se creusent.

Ce phénomène pourrait avoir plusieurs causes. Nous pensons au déchaussement des grains, mais le taux de déformation est trop faible et un déchaussement des grains entraîne leur rotation selon un axe inclus dans le plan de la surface du grain, ce qui n'est pas le cas ici. L'autre cause pourrait être un début de corrosion sous contrainte intergranulaire, attendue dans ces conditions électrochimiques. En effet, rien ne s'oppose à cette explication : on observe une dissolution progressive du matériau au niveau du joint de grains, qui suit le joint, et les conditions

électrochimiques ne favorisent pas l'apparition de piqûres.

Cependant, nos mesures n'ont pas été effectuées assez longtemps pour déterminer si cet embryon de fissure va se propager plus en avant le long du joint de grain et plus en profondeur (ce en quoi l'AFM est limité par ailleurs). D'autre part, ces observations faisant varier plusieurs paramètres à la fois (temps et contrainte), nous ne pouvons pas savoir si la fissure serait apparue à plus faible contrainte pour la même durée d'exposition à la solution. Le critère déterminé expérimentalement de début de fissuration en corrosion sous contrainte intergranulaire, *i.e.* le taux de déformation correspondant à $F=590$ N, n'est donc pas objectif. Néanmoins, on peut affirmer que l'augmentation de la contrainte, combinée à une vitesse de traction lente ($v = 0,01 \text{ mm.s}^{-1}$) favorise l'apparition d'une fissure à la surface lorsqu'elle est mise en solution dans la gamme de potentiel utilisée. On constate de plus que le lieu d'initiation de la fissure n'a aucune relation directe avec un quelconque défaut topographique de la surface, excepté le joint de grain.

Ces images sont les premières du genre dans le domaine de la corrosion sous contrainte observée *in situ* par AFM. Elles sont encourageantes pour l'avenir : il est possible d'observer la formation de fissures de corrosion *in situ* par AFM. Elles montrent aussi que la formation de ces fissures de corrosion est extrêmement difficile à observer, puisque nous sommes contraints de balayer de larges zones, puis à exploiter les résultats à partir de zooms numériques, et donc à partir d'images de résolution moyenne. Nous pouvons relier nos observations à celles obtenues précédemment à des échelles plus macroscopiques, à savoir que pour le moment, l'initiation de fissures de corrosion reste spatialement aléatoire [116,143].

5.2.3 Au potentiel de piqûre

Afin d'explorer de la manière la plus complète possible la corrosion sous contrainte appliquée, nous nous sommes attachés à étudier, autant que faire se peut, l'évolution de la surface d'un acier inoxydable dans des conditions de corrosion sous contrainte de type B. Nous avons donc effectué un essai de traction classique jusqu'à mesurer une force appliquée provoquant la migration de dislocations vers la surface (force appliquée de 580N). Puis, après le balayage anodique classique, la surface soumise au potentiel de piqûre a été observée au cours du temps. La courbe de polarisation anodique est représentée dans la figure 5.6. Le potentiel de corrosion libre se situe vers -280 mV et le potentiel de piqûre autour de +300 mV. Le décrochement de la courbe compris entre +120 mV et +190 mV est dû au fait que le niveau de liquide dans la cellule a dû être ajusté en cours de balayage, ce qui est sans incidence sur le fait que la surface pique.

La surface a été imagée au potentiel libre, puis au potentiel de piqûre et enfin au potentiel de piqûre après 15 heures. Les images recueillies sont de mauvaise qualité, suite à un dépôt de sels de borates sur une partie de la surface. La concentration critique de précipitation du borate est assez faible, et comme la cellule a un faible volume, non renouvelé, avec une grande surface libre en contact avec l'atmosphère ambiante, on observe la précipitation de sels de borate pour les expériences longues. Nous ne présenterons pas des images complètes, seulement des zones sélectionnées car non recouvertes de précipités de borates. Aucune piqûre n'a été observée pendant les 20 heures de manipulation. Cette absence de piqûre apparente est sans doute due au

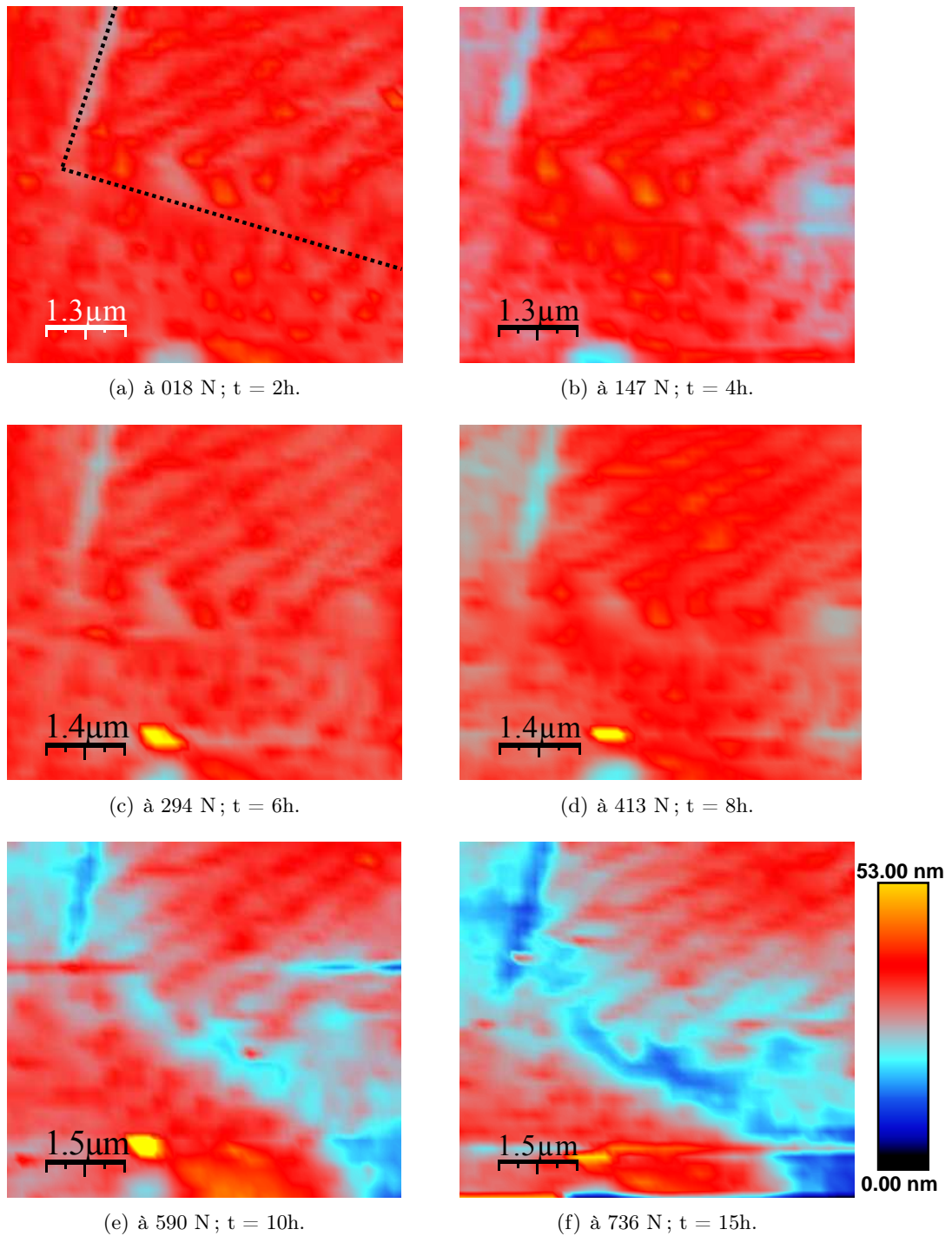


FIG. 5.5: Images AFM en mode contact d'une zone de la surface en solution à -41 mV (AgCl) au cours de la traction. Le joint de grains est souligné par les traits pointillés sur la première image de la séquence.

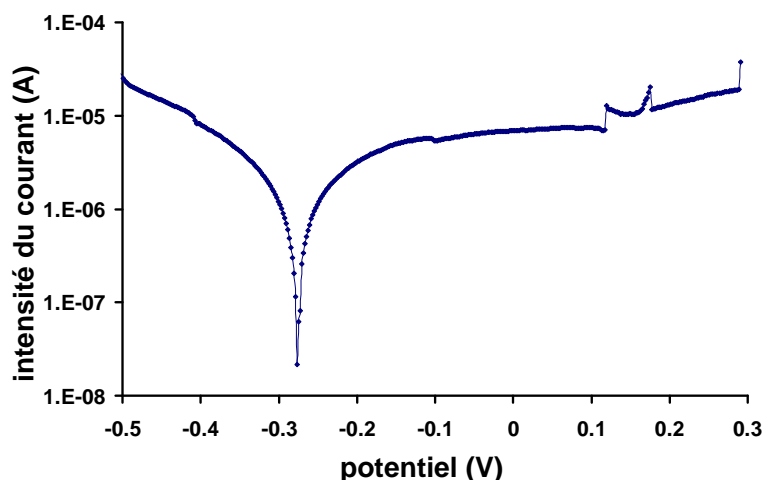
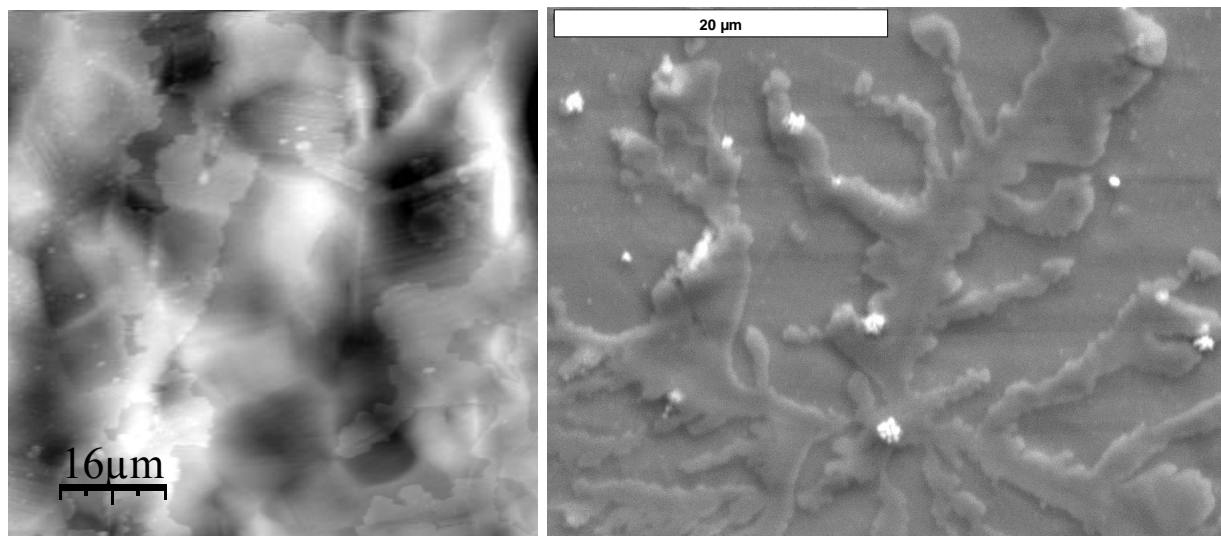


FIG. 5.6: Courbe de polarisation anodique correspondant à l'expérience de CSC de type B au potentiel de piqûre : +300 mV.

dépôt de borate : il se peut que les piqûres se soient développées à l'interface entre le sel de borate précipité et la surface, donnant lieu même à de la corrosion cavernueuse, ce qui est invérifiable par AFM, la couche de sels étant épaisse d'une vingtaine de nanomètres. Le faciès de la surface est présenté à titre d'exemple dans la figure 5.7.a. La figure 5.7.b montre une image MEB de la surface *ex situ* après séchage à l'azote : les dendrites observées comportent des éléments chlore et sodium d'après les analyses EDX effectuées (le bore étant un élément léger, il est difficilement détectable en EDX).

Néanmoins, en nous cantonnant aux zones non recouvertes de ces précipités de sels, nous avons détecté de faibles changements sur la surface, notamment au niveau des lignes de glissement créées lors de la traction préliminaire. Les images topographiques et de déflexion ne permettant pas d'observer de changement, nous nous sommes intéressés aux images de friction, qui nous donnent des renseignements en contraste (cf parties 2 et 3) sur les modifications locales de la chimie de surface. En effet, si on a accumulation d'espèces comme des produits de corrosion, nous devrions observer un changement dans la force de friction exercée localement par la surface sur la pointe. La figure 5.8 montre ces images en friction pour une zone de la surface comprenant un joint de grain et des lignes de glissement. L'image en friction donne toujours un contraste au niveau des lignes de glissement, puisqu'une marche constitue un obstacle et dévie latéralement le cantilever. Par contre, elles ne permettent pas toujours de visualiser les joints de grains, à moins que ceux-ci soient eux-même en relief ou en creux, ou de composition chimique suffisamment différente du reste de la surface pour créer un contraste suffisant.

Sur la séquence d'images de la figure 5.8, nous considérerons que la couleur foncée correspond à des objets créant une force de friction plus importante que le reste de la surface. Ces images nous apprennent deux choses : tout d'abord, que les lignes de glissement initialement présentes donnent un contraste assez faible sur les images de friction (cf figure 5.8.a) ; ensuite, que plus le temps passe au potentiel de piqûre, plus les marches sont marquées en friction, et plus elles semblent larges. Nous en déduisons qu'il y a localement des changements de force de friction, qui peuvent être



(a) Image AFM topographique (mode contact) de la surface après 15 heures en solution au potentiel face de piqûre. (b) Dendrites de sels (Na^+ , Cl^- et borate) déposés sur la surface après 15 heures en solution au potentiel face. Cliché MEB SE.

FIG. 5.7: Images montrant le dépôt de sels sur la surface après une longue durée à température ambiante.

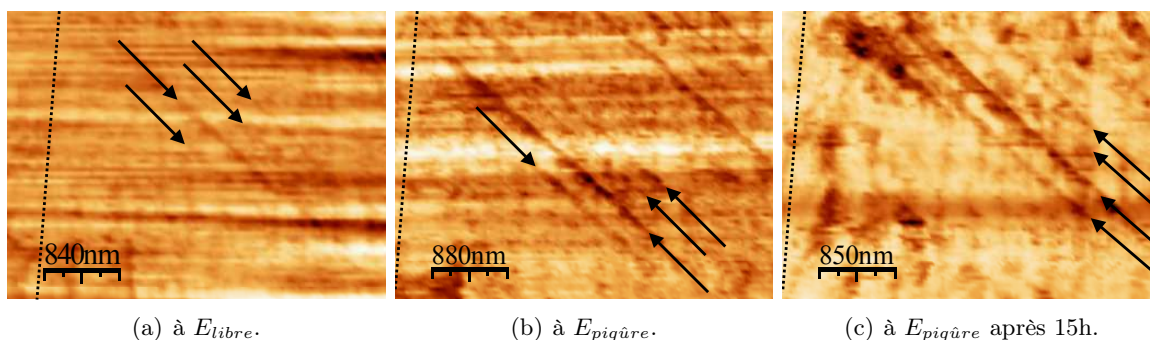


FIG. 5.8: Images AFM de friction en mode contact d'une zone de la surface en solution à 580 N à E_{libre} et $E_{piqûre}$. Les pointillés soulignent le joint de grain, et les flèches les lignes de glissement. L'échelle verticale et le code de couleur sont les mêmes pour les 3 images.

attribués à des modifications chimiques. Les images en topographie (non présentées) ne montrent aucun changement au niveau de ces lignes de glissement (aucun relief topographique n'est associé au contraste observé sur les images en friction). Nous supposons donc que de la corrosion apparaît au niveau des marches de glissement, ce qui expliquerait les changements chimiques à proximité. Ces images mettent peut-être en évidence les premiers stades de nucléation de fissures de corrosion transgranulaire. En effet, nous ne constatons aucun changement au niveau du joint de grains, ce qui 1) exclut toute altération de la pointe pendant l'exploration et 2) indique que la corrosion n'est pas intergranulaire.

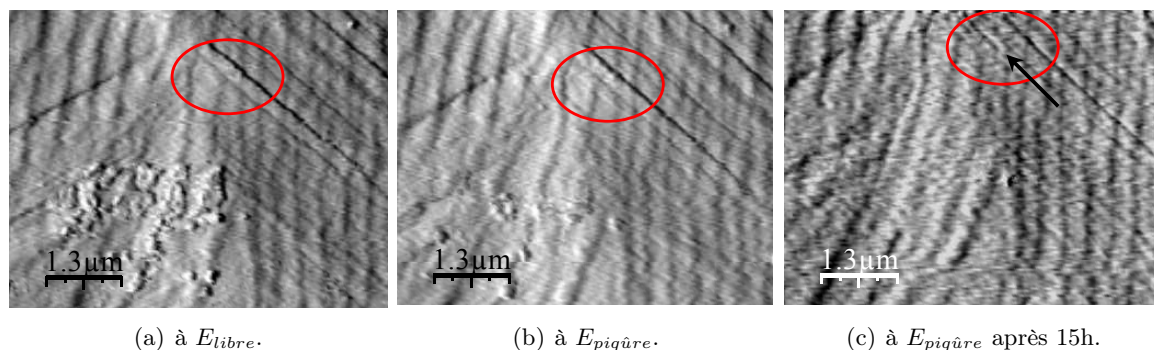


FIG. 5.9: Images AFM de déflexion (mode erreur) de la même zone de la surface en solution à 580 N à E_{libre} et $E_{piqûre}$. La flèche en (c) indique le changement de direction de la "ligne de glissement". L'échelle verticale et le code de couleur sont les mêmes pour les 3 images.

Les images de déflexion correspondantes sont rassemblées dans la figure 5.9. Dans les deux premières images (figures 5.9.a et b), moins bruitées que la troisième, il est possible de distinguer, dans le cercle tracé en rouge, deux lignes de glissement. Dans la troisième image (figure 5.9.c), ces deux lignes de glissement sont toujours présentes, mais sous la ligne la plus basse (cf flèche), on distingue une autre ligne sombre, qui part du haut de l'image selon la même direction que les autres lignes de glissement, puis vire presque à angle droit, et repart parallèlement aux lignes de glissement avant de s'arrêter. Ce type de ligne en zig-zag est typique de la corrosion sous contrainte transgranulaire, qui suit les directions denses de types $\langle 111 \rangle$ ou $\langle 110 \rangle$ dans l'austénite [128]. Contrairement aux expériences menées par Uchida *et al.*, à pH très bas (2,5 M H_2SO_4), nous sommes ici en solution faiblement agressive, d'où la faible ampleur du phénomène. L'image montrant ce début de CSC transgranulaire est très bruitée. Du fait du bruit des images après 20 heures en solution, nous n'avons pu poursuivre l'expérience car nous évoluions en aveugle et rien n'indiquait que nous avions *a priori* déclenché de la CSC dans la zone observée.

Ces résultats nous enseignent plusieurs choses : les expériences sont réalisables, on peut observer la CSC *in situ* par AFM sur des matériaux sans inclusion, et l'AFM pouvant être utilisé selon différents modes (topographie, déflexion et friction au moins), il est possible en exploitant ces 3 modes d'obtenir des informations sur la présence ou non de corrosion sous contrainte. Ensuite, la CSC au potentiel de piqûre, quand il n'y a pas de piqûre dans la zone observée, semble s'initier au niveau de marches de glissement, dont la caractérisation n'a pu être réalisée. On note de plus que l'initiation de CSC dans nos images se fait au niveau de marches de glissement qui sont à proximité d'un joint de grains. Cette observation est logique car les joints de grains sont des lieux d'accumulation d'empilements de dislocations, donc de défauts cristallins, favorables à l'attaque du milieu agressif chloruré. Ces observations confirment les hypothèses de Vignal [159] et Suter [143] selon lesquelles la fissuration en corrosion sous contrainte est induite par une concentration locale de contraintes, par exemple une accumulation de dislocations dans les plans de glissement à proximité d'un joint de grain, ce qui est observé ici. Bien que ces auteurs aient essentiellement étudié l'effet d'inclusions de MnS sur la CSC, les

conditions d'initiation sont apparemment semblables. D'un autre point de vue, nous pouvons aussi considérer que le joint de grains constitue un obstacle à la progression des dislocations le long du plan de glissement. En conséquent, des empilements de dislocations se forment au niveau de cet obstacle et augmentent localement la plasticité du grain, créant un fort champ de contraintes au niveau de l'obstacle. La contrainte génère alors un embryon de fissure, qui se propage ensuite le long du plan de glissement. Cette interprétation s'inspire du modèle proposé par Magnin *et al.*, à la différence près que Magnin considère une fissure préexistante et applique son modèle à l'avancée de fissure [123, 124].

5.3 Conclusions

Le montage réalisé au laboratoire, combinant un AFM, une cellule électrochimique et une platine de déformation, s'est révélé un outil inédit permettant d'étudier *in situ* les premières étapes d'initiation de la CSC sur l'inox 304L à des échelles submicroniques. Les premières observations AFM en conditions de CSC ont montré en effet la faisabilité d'une telle étude. Elles ont d'ores et déjà permis d'établir un lien entre les modèles de la littérature (échelle atomique) et les observations macroscopiques effectuées dans des milieux ou sous des conditions opératoires plus agressifs. De fait, en CSC au potentiel de piqûre, le modèle de Magnin semble assez approprié pour décrire les phénomènes observés.

Néanmoins il faudra à l'avenir éviter certains écueils inhérents à la technique (la corrosion-abrasion en est un exemple) pour poursuivre dans cette voie. La technique reste en effet délicate et capricieuse (faible probabilité qu'un événement se produise juste sous la pointe de l'AFM par exemple).

Conclusions et perspectives

À cause de leur complexité et de leur comportement stochastique (spatial et temporel), les mécanismes d'initiation de la corrosion localisée sont encore méconnus et mal maîtrisés. Entre les modèles, proposés à l'échelle atomique, et les observations expérimentales, microscopiques voire macroscopiques, apparaît un maillon manquant permettant de faire le lien entre les prédictions théoriques et la pratique. De fait, les études expérimentales ont jusqu'à présent été fortement limitées par la résolution des appareils d'observation autorisant une approche *in situ* des premiers stades de la corrosion localisée, notamment de la piqûration et de la corrosion sous contrainte. Par ailleurs, l'aspect aléatoire de l'initiation de ce type de corrosion demande réflexion. En effet, la corrélation entre les sites de nucléation de piqûres ou de fissures de corrosion et des défauts de la surface est limitée par la résolution des appareils de mesure. Nul ne peut alors être certain qu'un phénomène apparemment aléatoire à grande échelle l'est réellement à très petite échelle. L'avènement récent des microscopies à sonde locale, outils idéaux pour l'étude des surfaces et interfaces, a rendu possible l'observation *in situ* de surfaces en milieu agressif à des échelles submicroniques.

Dans le but de répondre à ces interrogations, cette thèse a porté sur l'étude *in situ* par microscopie à force atomique (AFM) des premiers stades d'initiation de la corrosion localisée sur un acier inoxydable "modèle", le 304L. Nous avons particulièrement focalisé notre attention sur le déclenchement de la corrosion par piqûres et de la corrosion sous contrainte. Pour cela, nous avons conçu une nouvelle technique permettant l'observation de la surface de l'acier aux échelles nanométriques, en continu dans une solution aqueuse chlorurée, avec la possibilité d'appliquer une contrainte externe à l'échantillon. Cet appareil original résulte de l'assemblage d'un AFM, d'une platine de traction, et d'une éprouvette de géométrie particulière sur laquelle est fixée une cellule électrochimique permettant de contrôler le potentiel de la surface. Une démarche progressive a été adoptée, levant ainsi certaines difficultés au fur et à mesure, ce qui nous a permis d'atteindre notre but ultime : étudier l'initiation de la corrosion sous contrainte à des échelles nanométriques. Nous avons dans un premier temps abordé le problème de la corrosion par piqûres. Dans un second temps, la déformation plastique de l'acier 304L a été caractérisée et enfin dans un troisième temps, nous avons combiné les trois techniques afin d'observer les évolutions de surface dans des conditions favorables à la corrosion sous contrainte.

L'exceptionnelle résolution verticale de l'AFM nous a permis de suivre en direct les premiers stades de croissance de piqûres de corrosion. En une heure de temps, au potentiel de piqûre, nous avons ainsi observé que les piqûres se creusaient sur quelques dizaines de nanomètres puis

déterminé leur cinétique de croissance. Nous avons constaté que la profondeur des trous augmente linéairement dans le temps, ce qui confirme l'absence de "potential drop" à l'intérieur de piqûres de faible taille. La vitesse de croissance mesurée directement avec l'AFM *in situ*, $0,18 \text{ \AA.s}^{-1}$, corrobore les modèles et calculs les plus récents [82]. À l'issue de ces mesures, nous avons pu déterminer la densité de courant traversant le piqûres : $73 \mu\text{A.cm}^{-2}$, qui s'accorde aussi avec des observations macroscopiques [153] réalisées sur des durées beaucoup plus longues. La liaison entre l'échelle atomique et l'échelle mésoscopique a donc été réalisée.

Par ailleurs, nous avons mis en évidence le rôle d'hétérogénéités de taille nanométrique sur l'initiation des piqûres de corrosion. D'une part, la présence de défauts au niveau des joints de grains ou des marches de glissement favorise l'attaque préférentielle des ions chlorures. Nous avons par ailleurs montré le rôle que joue une variation locale de la chimie de la surface sur sa réactivité avec le milieu, illustrée par les protubérances d'hydroxyde. Il est donc possible de relier les sites d'initiation de piqûres à des défauts nanométriques de la surface. Le phénomène n'est donc pas complètement aléatoire. D'autre part, la présence de contraintes résiduelles de surface, par exemple des zones de petite taille écrouies en compression, favorise l'apparition de piqûres. Ces zones contraintes sont donc le lieu privilégié de densité de courant plus importantes que sur le reste de la surface. Nous expliquons ces observations par une différence locale du travail de sortie des électrons en fonction de la contrainte. Cette différence se répercute sur le potentiel "local" de corrosion, qui dans le cas d'une compression s'abaisse. Le contact électrique étant assuré entre les différentes zones du matériau, nous avons préféré parler en termes de densités de courant. Ces zones écrouies vont entrer en régime de courant anodique avant le reste de la surface. En conséquence, la probabilité de piqûre sera plus élevée au niveau de ces zones, ce qui est effectivement observé expérimentalement. Nous montrons ainsi par un modèle physico-chimique pourquoi tel ou tel endroit est plus anodique ou cathodique que le reste de la surface. La seule inconnue reste cependant le temps d'incubation des piqûres, donnée à laquelle nous n'avons pas eu accès dans notre étude puisque nous avons travaillé pour l'essentiel sous potentiel contrôlé proche du potentiel de piqûre.

Afin de pouvoir discerner les effets de la corrosion sous contrainte des effets purement mécaniques dus à la déformation de l'acier inoxydable employé, nous avons associé les données AFM *in situ* aux informations fournies par l'EBS. Ainsi, nous avons pu indexer totalement les systèmes de glissement activés dans chaque grain et déterminer le nombre de dislocations (quelques unités) associées à chaque marche de glissement apparue en surface (détection jusqu'à 4 \AA). La puissance de cette combinaison AFM-EBS et sa commodité pourrait remplacer, à terme, l'usage du MET (microscope électronique en transmission) dans les études de déformation en surface, qui nécessitent la préparation délicate de lames minces.

Ensuite, nous avons exploré deux domaines de potentiel susceptibles de déclencher la corrosion sous contrainte et les premiers résultats montrent la difficulté du "piloteage" de ce type de corrosion. Nos observations, les premières du genre, confirment *a priori*, du moins dans le cas de la CSC transgranulaire au potentiel de piqûre, une initiation des fissures selon les mécanismes proposés par Magnin [123, 124]. En effet, la présence de défauts concentrant les contraintes favorise la création d'un noyau de fissure, qui se propage ensuite le long des systèmes de glissement.

Les perspectives à l'issue de cette thèse sont nombreuses. Le suivi cinétique *in situ* de la croissance de piqûres de corrosion mérite d'être étendu à d'autres matériaux ou nuances d'acier, afin de valider définitivement la méthode. Ainsi une base de données pourrait être constituée, permettant de tester et comparer sur de faibles échelles de temps le comportement de ces matériaux vis à vis de la corrosion. L'intérêt industriel et financier de cette méthode est considérable compte tenu des gains de temps (et d'argent) qu'elle pourrait générer. Il faut néanmoins garder en mémoire le fait que, si une telle expérience peut effectivement se dérouler en quelques heures, l'obtention de résultats significatifs n'est pas systématique, du fait des dimensions étudiées et des nombreux paramètres extérieurs qui restent aléatoires (température, déclenchement d'une piqûre ou corrosion généralisée ou corrosion caverneuse sous le vernis, qualité de la pointe AFM, degré d'hygrométrie...).

Par ailleurs, la combinaison de l'AFM avec la technique de l'EBSd s'est avérée fructueuse au laboratoire dans l'étude de matériaux plus complexes que le 304L. L'acier inoxydable duplex Uranus 50 a été caractérisé de la même manière [156] et les résultats confirment ses potentialités. Afin d'exploiter au maximum les ressources de l'EBSd, qui peut être utilisé pour observer les gradients de contraintes dans les grains de l'alliage, une étude combinant EBSd et corrosion sous contrainte est envisagée. Une telle étude permettrait de clarifier le rôle des contraintes locales dans les phénomènes d'initiation de la CSC transgranulaire. Par ailleurs, une meilleure maîtrise de la CSC serait bienvenue. Dans ce but, un matériau plus favorable à l'établissement de ce type de corrosion tel que le 304H (haut taux de carbone) traité thermiquement pourrait être utilisé. Alternativement, et d'un point de vue plus proche de la réalité des REP nucléaires, une étude de l'influence de l'irradiation aux ions nickel sur la fragilisation de la surface et sa susceptibilité à la corrosion localisée est envisageable.

ANNEXES : Nanostructurations de surface et applications à la biologie

Annexe A

Nanostructurations de surface d'un acier inoxydable

Dans le chapitre 2 de ce document, nous avons évoqué rapidement les différents modes de préparation de surface que nous avons utilisés. Parmi eux, l'un a été évincé car il ne donnait pas un état de surface satisfaisant pour nos études en corrosion, à savoir qu'il ne permettait pas de distinguer les lieux de piqûre ni les défauts topographique nanométriques en surface : le polissage électrochimique. La cause de ce rejet était la formation d'une multitude de nanocavités réparties sur toute la surface de l'échantillon. La présence de ces nanocavités, formées par un procédé aussi répandu que le polissage électrochimique (nous avons utilisé une recette vieille de plus de 20 ans), et apparemment jamais mentionnée dans les précis de métallurgie ou les ouvrages spécialisés dans la préparation de surface, a éveillé notre curiosité. La principale caractéristique du polissage électrochimique est de rendre aux aciers un aspect dit "miroir", donc dépourvu de rayures ou de tout relief, mis à part certains effets de "peau d'orange" (ondulations de la surface sur de grandes distances), ce qui ne s'avère pas vrai aux échelles nanométriques. Ce type de nanostructures n'est pas nouveau dans le monde des matériaux (les références à la formation de nanopores auto-organisées sur l'aluminium par des procédés similaires abondent [160–168]) mais semblait inédit à propos des aciers inoxydables. Cette partie est donc consacrée à une étude préliminaire et exploratoire de ces réseaux de nanocavités apparaissant à la surface d'un acier inoxydable lors d'un polissage électrochimique.

Dans un premier temps, nous décrirons les méthodes expérimentales nécessaires à l'obtention des réseaux de nanocavités, dont nous tenterons ensuite de caractériser les propriétés physico-chimiques. Dans un troisième temps, nous essayerons d'expliquer la formation de ces nanocavités à partir de nos observations et des quelques modèles donnés dans la littérature. Pour finir, nous donnerons quelques applications potentielles à de telles structures, bienvenues en cette période faste pour les Nanotechnologies.

A.1 Mise en oeuvre expérimentale

La technique de polissage électrolytique, très répandue en métallurgie pour la préparation de surfaces "miroir" ou dans la préparation d'échantillons pour la microscopie électronique à transmission, consiste en une oxydation anodique menée sous forte intensité électrique (choisie en fonction de l'aire de la surface à traiter) et sous fort champ électrique (dépendant surtout de la résistance de la solution). Le lissage de la surface se fait grâce aux différentiels de champ électrique entre les protubérances et les creux de la surface. Les reliefs jouent le rôle de pointes où se concentrent les lignes de champ et le courant électrique. Ainsi, ces protubérances se dissolvent par oxydation forcée à plus grande vitesse que le matériau au niveau des creux de la surface. Après un certain laps de temps, les hétérogénéités en relief de la surface sont aplanies et le champ électrique s'homogénéise sur toute la surface, et la dissolution peut continuer parallèlement à la surface. Jusqu'à récemment, une surface ainsi traitée était considérée comme parfaitement lisse, car aucun relief n'était détecté par observations MEB, mis à part des oscillations de grande longueur d'onde formant l'aspect "peau d'orange" connu des métallurgistes, que l'on peut attribuer aux fluctuations naturelles du potentiel parallèlement à la surface au cours du polissage (milieu agité et thermalisé).

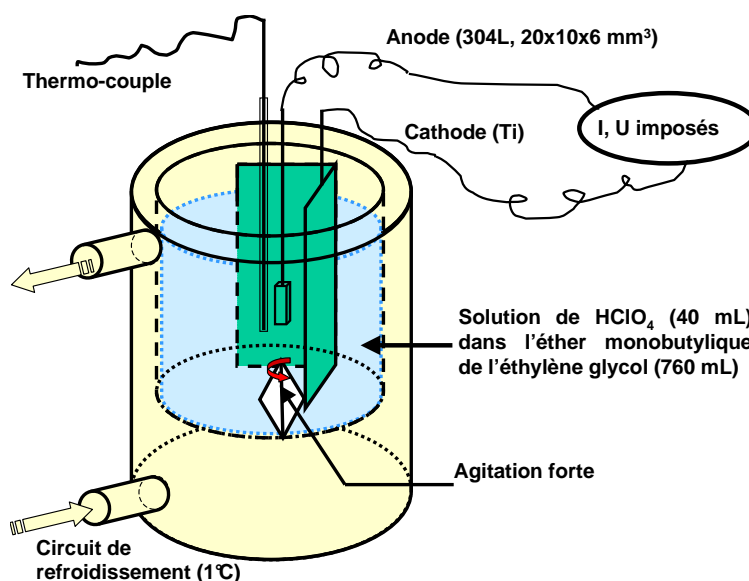


FIG. A.1: Schéma du montage utilisé pour le polissage électrochimique.

Le matériau utilisé pour cette étude était légèrement différent du 304L qui fut l'objet de la première partie. C'est aussi un 304L, de composition nominale : Fe :68,16 - Cr :19,86 - Ni :9,55 - Mn :1,73. Les échantillons sont des parallélépipèdes de dimensions $20 \times 10 \times 6 \text{ mm}^3$ possédant un pas de vis afin d'effectuer directement le contact électrique à l'aide d'une tige filetée d'acier inoxydable. Le montage est représenté dans la figure A.1. On utilise une contre-électrode en titane de forme rectangulaire, de grandes dimensions par rapport à l'échantillon. Les deux électrodes (l'échantillon est l'anode et l'électrode de titane la cathode) sont reliées à un générateur de

courant-tension. Seul le courant est imposé et un voltmètre nous permet de connaître la tension aux bornes des deux électrodes (on peut aussi inversement choisir d'imposer une tension et suivre le courant). Le courant imposé est compris entre 0,1 et 0,6 A, et les tensions mesurées oscillent entre 15 et 60 V pour nos expériences. L'électrolyte utilisé est une solution d'acide perchlorique $HClO_4$ (40 mL) dans l'éther monobutylique d'éthylène glycol (760 mL). Cette solution est agitée par un barreau aimanté et thermalisée dans un réacteur par un LAUDA entre 0 °C et 15 °C. On ajoute au liquide de refroidissement, initialement de l'eau, de l'alcool (éthanol) et de l'éther monobutylique d'éthylène glycol qui servent antigels. La température, pour des raisons de sécurité, ne doit pas dépasser 20 °C car l'éther monobutylique de l'éthylène glycol possède un point flash vers 60 °C. La réaction d'oxydation étant exothermique et connaissant l'ampérage traversant la solution, on comprend la nécessité de réguler la température. La température est mesurée *in situ* à l'aide d'un thermocouple, positionné le plus près possible de l'échantillon afin de surestimer la température globale de la solution. Après le polissage, les échantillons sont rincés abondamment à l'eau permutée, "soniqués" dans l'eau permutée puis dégraissés dans l'acétone et l'éthanol (voire l'isopropanol) sous ultra-sons pendant 10 à 15 minutes par bain de rinçage, et enfin séchés à l'air ou sous flux d'azote.

Les paramètres du montage sont le courant appliqué I ou la tension U (mais qui sont étroitement liés par la loi d'Ohm ...), la température du circuit de refroidissement, et éventuellement la viscosité de la solution, qui est essentiellement due à l'éther d'éthylène glycol.

A.2 Caractérisation des nanocavités

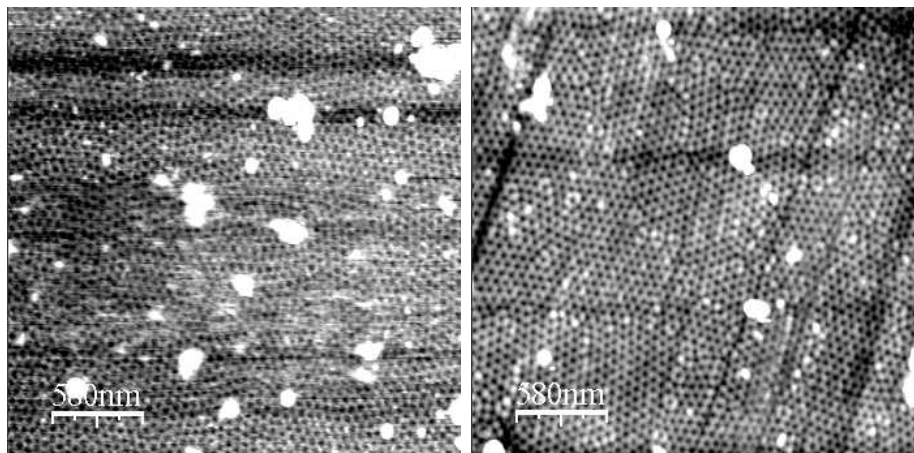
La découverte de ces nanocavités a été tout à fait fortuite, puisqu'elle s'est faite lors du contrôle de l'aspect de surface après le polissage électrochimique afin de valider ou non cette méthode de préparation. Le temps nous étant compté pour l'étude de la corrosion, nous nous sommes néanmoins attardés sur ces nanostructures intéressantes afin de les caractériser le mieux possible. Après l'étonnement des premières observations, nous nous sommes attachés à caractériser la physico-chimie de ces pores de surface, à savoir leur organisation spatiale et les propriétés chimiques de cette surface essentiellement.

A.2.1 Premières observations

Les premières observations ont été effectuées à l'aide d'un AFM en mode "tapping" à l'air libre. Plusieurs zones de la surface de l'échantillon ont été balayées à l'AFM, afin de s'assurer statistiquement que cette nanostructure n'était pas un artefact de la surface (à cause de la faible aire balayée par la pointe - $80 \times 80 \mu m^2$). Deux zones différentes d'un même échantillon, balayées par l'AFM, sont illustrées dans la figure A.2. Afin d'être certains que ces nano-objets n'étaient pas dû au hasard, nous avons recommencé l'expérience sur un second échantillon, avec les mêmes paramètres. La figure A.3 montre que ce n'était pas un phénomène "singulier".

Nos premières constatations sont les suivantes :

- les pores sont de taille nanométrique (distance interpores comprise entre 50 et 100 nm) ;
- cette nanostructure est présente sur une grande partie de la surface ;



(a) Première zone, au centre de l'échantillon.

(b) Seconde zone 500 μm plus loin.

FIG. A.2: Images AFM en mode "tapping" de la surface de l'acier inoxydable 304L après le polissage électrochimique, $I = 0,3 A$, $U = 30 V$.

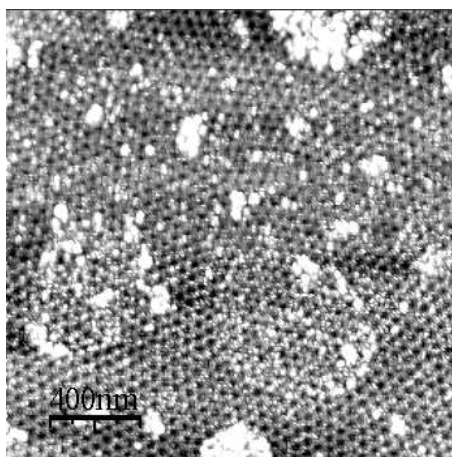


FIG. A.3: Image AFM en mode contact de la surface d'un second échantillon ayant subi un polissage électrolytique dans les mêmes conditions que plus haut.

- les pores semblent s'arranger de manière non aléatoire sur la surface (on observe sur les figures une certaine organisation à courte portée) ;
- la surface est globalement très faiblement rugueuse : l'analyse des images annonce quelques Å (RMS).

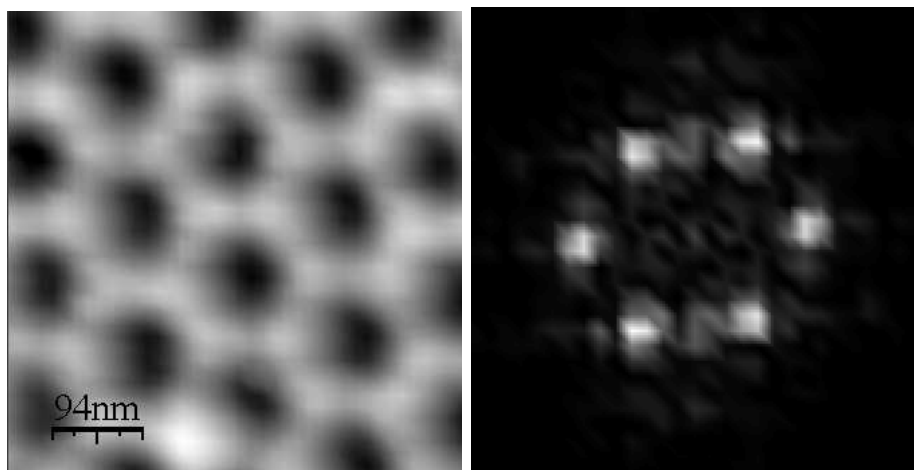
A.2.2 Caractéristiques physico-chimiques

Ces premières observations posent plusieurs questions. Existe-t-il un réseau cristallin de nanopores ? La structure est-elle en épitaxie sur le substrat métallique ? Quelle est la nature chimique de cette couche ? Concernant ce dernier point, nous ne serions pas surpris que la couche soit

essentiellement composées oxydes-hydroxydes de chrome et/ou de fer.

A.2.2.1 Structure de la surface

Comme nous l'avons évoqué un peu plus haut, nous avons constaté que, par endroits, les nanocavités semblaient organisées dans l'espace. En balayant des aires encore plus petites, nous sommes à même de confirmer ce point. La figure A.4, qui correspond à une zone de 500 nm sur 500 nm, montre que les pores sont organisés selon un réseau hexagonal quasiment parfait, ce qui est confirmé par la transformée de Fourier à 2 dimensions (FFT). L'inverse de la distance entre le point central de la figure 2D de Fourier donne le pas du réseau hexagonal : ici, 105 nm (la distance entre deux taches claires est d'environ $9.10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$). Pour de plus grandes aires, on retrouve évidemment par transformée de Fourier la distance interpores moyenne mais les taches ne sont plus distinctes et la FFT devient circulaire voire elliptique à cause des diverses orientations des domaines réguliers.



(a) Image AFM d'une petite zone régulière de la surface. (b) Transformée de Fourier 2D de l'image de gauche.

FIG. A.4: Mise en évidence locale de l'arrangement hexagonal des nanopores.

On constate que les pores constituent un réseau "cristallin" à l'intérieur de domaines, qui sont l'équivalent des grains pour des métaux ou alliages polycristallins. À l'intérieur de chaque domaine, le réseau de pores est ainsi orienté selon certaines directions. On peut même observer des dislocations à l'intérieur d'un domaine et des défauts aux interfaces entre les domaines (symétrie 5 ou 7), comme on peut en trouver avec un film de mousse de bière à l'interface liquide/solide. La figure A.5 met en évidence ces défauts. La présence de tels défauts nous renseigne sur le mode de formation de cette structure en nid d'abeilles. Ils suggèrent que les pores se forment individuellement, générant un nucléus autour duquel vont se développer d'autres pores en formant un réseau hexagonal (le plus compact physiquement) : l'embryon. Cet embryon va grossir jusqu'à être arrêté par son voisin, formant les défauts de symétrie 5 et 7. Les dislocations, selon cette hypothèse, se formeraient au cours de la croissance des domaines à cause des contraintes entre

domaines au moment du contact.

Afin de vérifier que la répartition de ces nanopores est uniforme sur toute la surface, nous avons réalisé des observations au MEB : la surface apparaît lisse et sans alvéoles, même à fort grossissement. De plus la surface charge énormément, ce qui ne rend pas les observations aisées. On en déduit que la surface est relativement isolante et qu'un MEB utilisant de faibles courants doit être utilisé pour éventuellement observer quelque chose. À l'aide d'un MEB-FEG (émission de champ) nous sommes parvenus à visualiser la structure alvéolaire de la surface, l'échantillon étant balayé par un faisceau d'électrons d'énergie 3 keV sous un courant de 5 nA. On observe que les nanopores sont répartis sur toute la surface de manière homogène, comme le montre la figure A.6. Les variations de contraste et de luminosité sur la partie gauche de l'image sont attribuées à la réponse des grains métalliques en dessous du film nanostructuré. Les dimensions des grains sont cohérentes avec les dimensions classiques des grains avant polissage électrochimique. Par ailleurs, la surface semble mouchetée de spots blancs, correspondant à des reliefs entourés de 5 alvéoles et jouxtant des alvéoles de symétrie 7. Nous pensons que ces protubérances vues au MEB sont des pores bouchés lors de leur formation.

Si on augmente le grandissement des observations au MEB-FEG, on peut distinguer plus facilement les différents domaines cristallins de nanopores. Le cliché MEB-FEG de la figure A.7 a été réalisé au niveau d'un joint de grains, repéré en haut à gauche sur la figure A.6, matérialisé par le trait jaune. Les traits rouges soulignent deux orientations de périodicité des nanopores dans un même domaine. On constate dans le cas des deux domaines que la cristallinité n'est pas affectée par la traversée du joint de grains métalliques : aucun changement de direction n'est visible, aucune dislocation ni aucune "faute d'empilement". Ces domaines réguliers où les nanopores sont assemblés en réseau cristallin hexagonal à 2 dimensions ont une dimension caractéristique de $1\text{ }\mu\text{m}$, plus faible que la taille typique des grains du métal (typiquement $10\text{ }\mu\text{m}$).

Le laboratoire disposant d'un STM fonctionnant à l'air, nous l'avons utilisé pour imager la surface. En effet la STM utilise un signal différent de l'AFM (cartographie des iso-densités

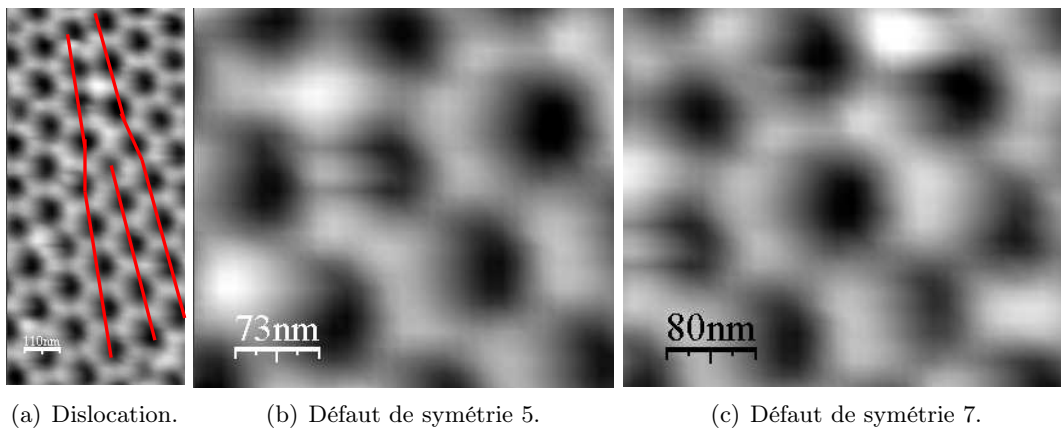


FIG. A.5: Images AFM en mode "tapping" obtenues sur de petites aires à l'intérieur de domaines et à la frontière entre deux domaines organisés et cohérents de nanopores.

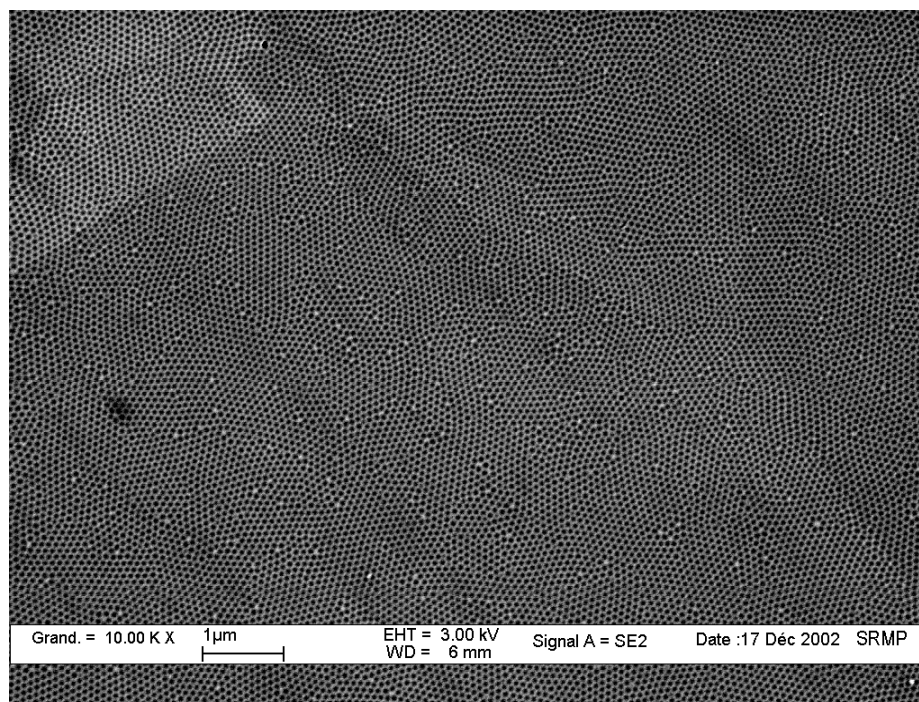


FIG. A.6: Cliché MEB en émission de champ de la surface nanostructurée. Grand : 10000 X ; EHT : 3 keV ; WD : 6 mm ; 5 nA.

électroniques au niveau de la surface) qui pourrait nous renseigner sur les variations en surface autres que topographiques ; par exemple sur l'homogénéité chimique de la surface. Il nous a fallu "surfer" avec les très faibles courants tunnel et jouer avec le potentiel de polarisation pour obtenir des images de la surface qui soient fidèles à celles obtenues par AFM. En effet, nous n'avons pas pu imager la surface lorsque le courant tunnel de consigne du STM était supérieur à 50 pA. On en a déduit que la surface est quasi isolante et que l'épaisseur du film isolant est supérieure à celle du film passif qui se forme en solution aqueuse (épaisseur type de 1 à 2 nm). En jouant sur la tension de polarisation, nous avons constaté une valeur seuil de tension au delà de laquelle il est impossible de voir la surface. En polarisant négativement, la valeur de la tension n'a quasiment pas d'incidence sur la formation des images. Nous en avons déduit que le film composé des nanocavités a un comportement de type diode, ce qui confirme nos hypothèses à propos de la composition chimique du film.

Par ailleurs, les observations STM nous ont permis d'accéder à des grossissements bien plus forts que l'AFM (du fait de la meilleure sensibilité verticale et surtout grâce aux piézoélectriques, qui n'ont pour le STM qu'une course maximale en X et Y de 1 μm). L'image de la figure A.8.a met bien en évidence les pores et leur arrangement : les pores sont cylindriques (circulaires) et sont arrangés en réseau hexagonal, comme un nid d'abeilles. L'impression que donne cette image d'un réseau secondaire en dessous de celui de l'extrême surface, comme légèrement décalé, est probablement un artefact dû à un défaut au niveau de l'extrémité de la pointe STM, qui dédouble l'information. L'image de droite (figure A.8.b) montre l'aspect granuleux de la surface.

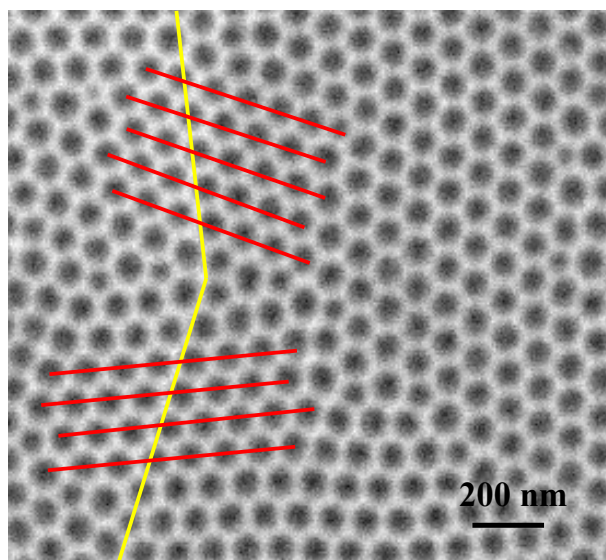
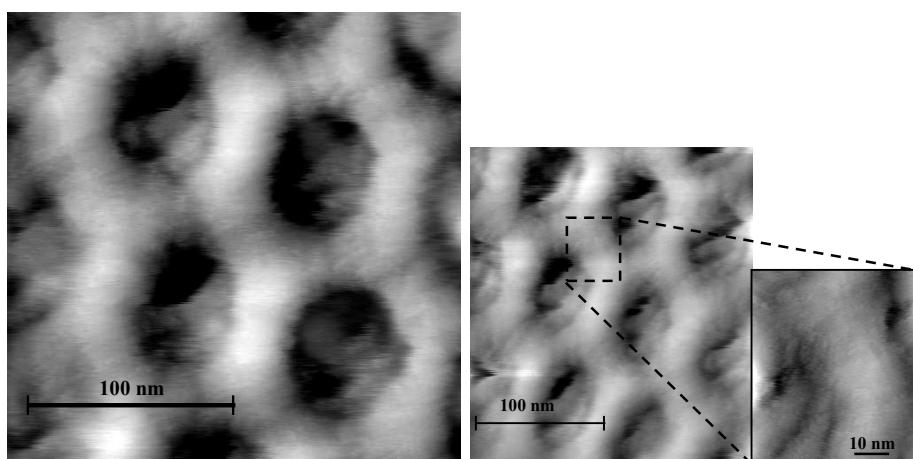


FIG. A.7: Cliché MEB en émission de champ de la surface nanostructurée. Les traits rouges soulignent la continuité de l'alignement des cellules au niveau du joint de grain métallique sous-jacent (trait jaune). Grand : 30000 X ; EHT : 3 keV ; WD : 6 mm ; 5 nA.



(a) Structure hexagonale de pas 100 nm. (b) Zoom non numérique au niveau d'un intemporels de l'image de gauche.

FIG. A.8: Images STM de la surface à très bas courant : $I_t = 20 \text{ pA}$, $V_t = -800 \text{ mV}$.

Cet aspect granuleux, ainsi que l'absence de relation apparente entre les cellules et le substrat (aucune influence du substrat sur les domaines cristallins de nano-objets) laissent à penser que cette surface est amorphe, ce qui est fort probable vues les conditions d'élaboration : en solution sous fort champ électrique et fort courant. Il reste cependant à confirmer nos suppositions sur la nature chimique de ce film amorphe, semi-conducteur composé sans doute essentiellement d'oxydes et d'hydroxydes (rappelons que l'anodisation est une oxydation forcée).

A.2.2.2 Nature chimique

La nature chimique du film nanostructuré de surface a été déterminée par XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy). Chaque atome présent à l'extrême surface, excité par le faisceau de rayons X monocinétique (raie K_α de l'Al à 1486,6 eV), émet des photo-électrons d'énergie cinétique caractéristique. L'analyseur sépare les photo-électrons d'énergie cinétique différente. Ces photo-électrons arrivent dans un détecteur multiplicateur de type chaneltron et génèrent un signal. La tension appliquée aux bornes de l'analyseur permet de sélectionner une gamme d'énergies, afin d'obtenir des informations plus fines. Le spectre global nous indique la nature des différents éléments chimiques répondant à l'excitation de la source de rayons X. Compte tenu de l'énergie cinétique des photoélectrons, leur libre parcours moyen est de 3 nm : on analyse donc bien l'extrême surface de l'échantillon. Sur le spectre obtenu figurent en abscisse les énergies de liaison ($E_{RX} - E_{cinétique}$) et en ordonnée le nombre de pulses (unité arbitraire).

Le spectre global obtenu pour un échantillon nanostructuré, avec un angle de tilt de 0° est présenté figure A.9. L'angle de tilt est l'angle que fait le faisceau de photo-électrons récolté avec la normale à la surface. Nous distinguons essentiellement la présence de Cr, de Fe, de C et d'O. Le pic correspondant au Ca correspond à une pollution de la surface (touchée avec les doigts?). En comparaison avec les spectres XPS obtenus sur des surfaces "lisses" (polies mécaniquement) [9], aucun signal correspondant au Ni n'est détecté. Le nickel a donc été soit dissout lors du polissage électrolytique, soit a ségrégué dans le métal proche de l'interface métal/oxyde, ou son signal est "noyé" dans les pics Auger du Fe. Cependant, il n'a pas été possible d'isoler le signal XPS du Ni en changeant de source de RX (raie K_α du Mg). L'analyse globale du spectre indique donc la présence d'oxyde ou d'hydroxydes de fer et de chrome sur la surface étudiée.

L'analyse du spectre des pics d'énergie correspondant au Cr, au Fe et à l'O montre effectivement la présence d'espèces oxydées. Les spectres du Cr 2p (vers 575 eV) et du Fe 2p (vers 710 eV) sont présentés dans la figure A.10. Ces spectres ont été obtenus pour trois valeurs d'angle de tilt : 0° , 40° et 50° . L'échantillon a été basculé afin de diminuer la profondeur d'analyse (un grand angle de tilt donne des informations sur une épaisseur plus faible). On constate que pour un tilt de 0° , du fer métallique est détecté ainsi que du fer oxydé (oxydes de fer ou hydroxydes de fer). Il en va de même pour le chrome. Une analyse semi-quantitative indique un ratio Cr/Fe de 0,63 sur la surface, pour un rapport Cr/Fe de 0,29 dans le métal massif. La surface est donc très enrichie en chrome, le fer se dissolvant plus facilement lors de l'anodisation.

Pour le Fe, les pics à 707 et 711 eV correspondent au Fe 2p_{3/2}, et ceux à 720 et 724,5 eV au Fe 2p_{1/2}. À chaque doublet, le pic de plus basse énergie correspond aux atomes métalliques et celui à plus haute énergie de liaison aux atomes dans un environnement oxydant (donc le

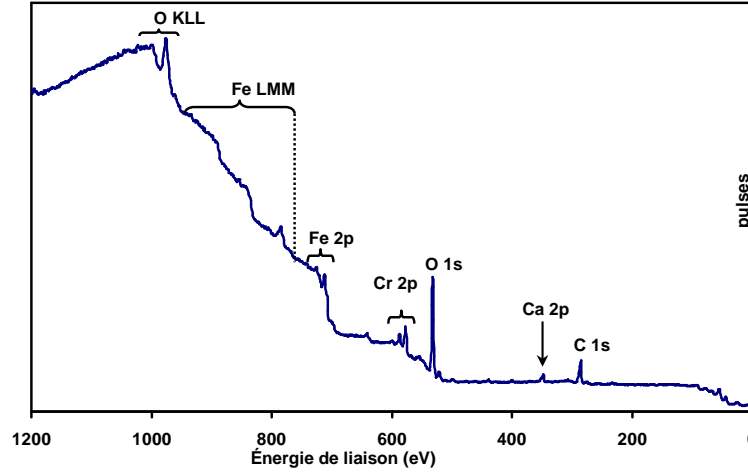


FIG. A.9: Spectre XPS général obtenu pour une surface nanostructurée, angle de tilt 0° , raie K_α de l'Al (1486,6 eV).

Fe^{+III} par exemple). Par analyse semi-quantitative, le ratio Fe^0/Fe^{+III} en fonction de l'angle de tilt peut donc être calculé. Le signal correspondant au métal diminue considérablement entre le spectre réalisé à angle de tilt 0° et celui obtenu à angle de tilt 50° . En effet, plus l'angle augmente et plus les photo-électrons sont issus d'une faible épaisseur de la surface, qui *a priori* n'est composée que d'espèces oxydées.

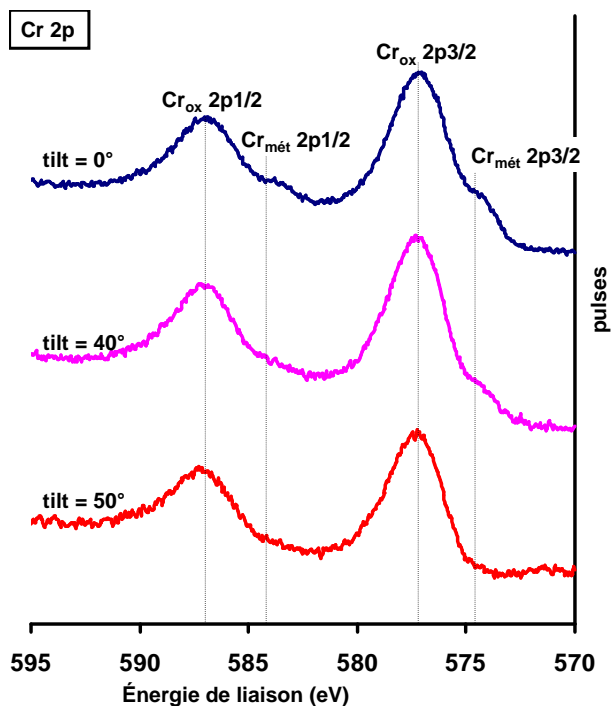
Le même comportement est observé pour le chrome : les pics à 574 et 577 eV sont caractéristiques de Cr 2p_{3/2}, et ceux à 583,7 et 586,7 eV de Cr 2p_{1/2}. Les pics à 574 et 586,7 eV correspondent au signal des ions métalliques tandis que les deux autres, plus volumineux, correspondent à des atomes de chrome oxydés (Cr^{+III}). Le signal dû aux atomes métalliques diminue fortement lorsque l'angle de tilt augmente. Notons cependant que cette fois, ce signal venant du métal disparaît complètement pour un angle de tilt de 50° .

Pour un angle de 50° , le détecteur XPS ne voit plus les atomes de Cr^0 , alors qu'il perçoit encore un signal venant des atomes de Fe^0 . Le chrome métallique est donc ségrégué en dessous du fer métallique à l'interface métal/oxyde. D'autre part, le signal du Cr^0 disparaît entre 40° et 50° . Cette information donnerait un indice sur l'épaisseur de la couche d'oxydes de la surface si elle était lisse. Ce n'est pas le cas, néanmoins, elle va nous être utile pour estimer la profondeur des nanopores.

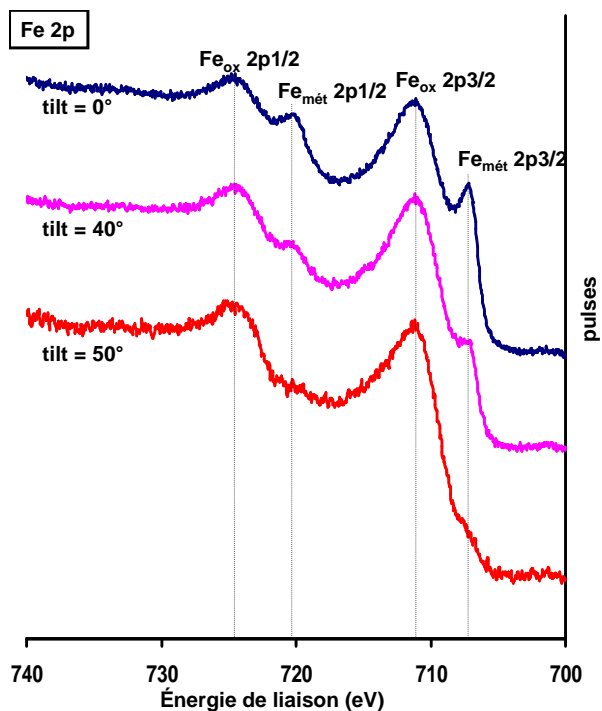
A.2.2.3 Profondeur des pores

Comme nous l'avons évoqué dans les chapitres précédents, la forme de la pointe AFM est telle qu'elle ne permet pas de sonder le fond d'objets en creux et étroits. La détermination de la profondeur des pores doit donc se faire autrement que par AFM en mode topographique. Par contre, les analyses semi-quantitatives par XPS peuvent donner un ordre de grandeur de cette profondeur de pores.

Si on considère les trois signaux XPS correspondant au chrome dans le cas de l'échantillon non



(a) Évolution spectrale du Cr 2p en fonction de l'angle de tilt.



(b) Évolution spectrale du Fe 2p en fonction de l'angle de tilt.

FIG. A.10: Spectres XPS détaillés pour le fer et le chrome à trois angles de tilt. Raie K_{α} de l'Al (1486,6 eV).

tilté (angle par rapport à la normale au plan de la surface de 0°) et dans le cas d'un angle de tilt de 40° et 50° , on observe que dans le dernier cas le signal correspondant au Cr^0 est nul. Les résultats de l'analyse semi-quantitative normalisée par rapport au signal total du chrome sont rassemblés dans le tableau A.2.2.3. Pour un angle de tilt de 0° , 25% du signal correspond à du chrome métallique, le reste à du chrome oxydé (+III *a priori*). On en déduit que lorsque l'échantillon est tilté à 50° , aucun signal ne provient du chrome métal. Compte tenu de la morphologie de la nanostructure de surface, la modéliser comme un ensemble de trous de 50 nm de diamètre dont le centre est espacé des autres de 100 nm est raisonnable. Une schématisation en coupe de la structure de surface est suggérée figure A.11. Au vu de la structure, on peut estimer que le signal correspondant au chrome métallique provient du fond des pores, les parois étant composées d'oxydes.

Sur cette figure, on se rend compte, en simplifiant, que l'angle de tilt à partir duquel le signal provenant du métal sera nul (ou du moins négligeable devant celui de l'oxyde) dépend de la profondeur des pores "e". On peut ainsi remonter d'après nos mesures XPS à une estimation de la profondeur des pores. La profondeur s'exprime alors selon l'équation A.1 :

$$e = \frac{50}{\tan(\theta)} \quad (A.1)$$

Plus l'angle de tilt θ nécessaire pour annuler la contribution du métal sera grand, et plus la profondeur des pores sera faible. L'analyse XPS résolue en angle n'ayant pu être réalisée entièrement faute de temps, la profondeur estimée sera encadrée. Estimons la profondeur minimale des pores : ici, $\theta = 50^\circ$ donc $e_{min} = 40 \text{ nm}$. La profondeur minimale des pores est donc estimée à 40 nm. Nous savons par ailleurs que le chrome métallique est visible pour une analyse à angle de tilt de 40° . $\theta = 40^\circ$ implique alors $e_{max} = 60 \text{ nm}$. La profondeur des pores est donc comprise entre 40 et 60 nm selon ce modèle simpliste.

Si nous appliquons un raisonnement similaire au fer, nous constatons (cf tableau A.2.2.3) qu'à 50° de tilt, il reste environ 10% de fer métallique (par rapport à 40% à 0°). Le signal du $Fe^{(0)}$ a donc perdu 75%. On peut assimiler cette perte au fait que le signal correspond alors seulement à 25% du fond des pores, soit une profondeur calculée selon le modèle simple présenté plus haut de 30 nm (même équation, avec au lieu de 50 nm de largeur, on compte seulement 37,5 nm). La profondeur des pores est donc au minimum de 30 nm. Comme le signal provenant du fer métallique est toujours présent à 50° de tilt, nous pouvons aussi estimer une valeur maximale de la profondeur des pores en utilisant l'équation A.1. Ainsi, nous trouvons 40 nm.

En conclusion à ces calculs, nous pouvons estimer la profondeur des pores auto-arrangés sur la surface : elle se situe entre 30 et 60 nm.

angle de tilt ($^\circ$)	% $Cr^{(0)}$	% $Cr^{(III)}$	% $Fe^{(0)}$	% $Fe^{(III)}$
0	25	75	40	60
50	0	100	10	90

TAB. A.1: Pourcentages normalisés par élément en fonction de l'angle de tilt, d'après les analyses quantitatives réalisées par XPS.

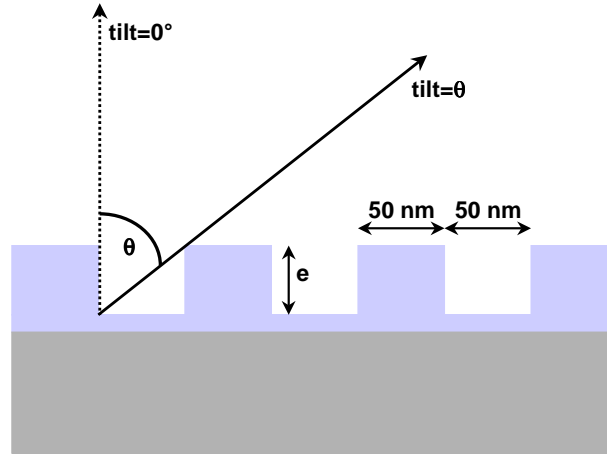


FIG. A.11: Schématisation de la nanostructure en coupe.

A.3 Mécanismes de formation des nanopores

En fait, ces nanopores auto-organisés sur une surface d'acier inoxydable ont déjà été observées à l'aide d'un AFM par V. Vignal *et al.*, et ont fait l'objet d'une étude quant aux conditions de leur obtention [169,170]. Cette section rassemble nos observations expérimentales et les confronte aux remarques de Vignal et de la littérature concernant des structures similaires obtenues sur Al_2O_3/Al .

Le mécanisme de formation de tels réseaux de nanopores organisés sur les surfaces, que ce soit l'aluminium, le titane ou les aciers inoxydables, reste relativement flou. On note seulement que les motifs observés sont semblables à ceux obtenus lors de convection de Rayleigh-Bénard (convection thermique ou électro-convection) [171]. En testant différents paramètres, nous avons voulu contribuer à identifier les paramètres essentiels.

A.3.1 Variation de la tension à courant constant

Lors du polissage électrochimique, la surface se dissout donc relargue en solution de nombreuses espèces ioniques. Lors d'essais successifs dans la même solution, la conductivité augmente avec le temps. On peut donc imposer un courant constant à la cellule électrochimique, de sorte que la tension correspondant à ce courant va diminuer au cours du temps d'un essai à l'autre. Il est donc possible d'étudier l'influence de la tension imposée seule aux bornes des électrodes. Une étude systématique sur 10 échantillons montre qu'en dessous de 20 V, plus aucune nanostructuration de la surface n'est observée. On en déduit que la formation des arrangements de pores et des pores eux-mêmes est induite par la présence d'un champ électrique ou d'un gradient à proximité de la surface. On pense à la couche de diffusion, limitée par la couche limite hydrodynamique, dans laquelle un fort gradient de tension peut se développer et induire des phénomènes d'électro-convection. De fait, l'observation de la surface à l'oeil nu lors du polissage électrolytique effectuées lors de ces essais conduit à constater la formation sur toute la surface immergée d'un film visqueux homogène, coloré légèrement en vert, lorsque la tension est supérieure à 20 V. La

coïncidence entre la présence de ce film et la formation des arrangements organisés de nanopores sur la surface de l'acier appuie la théorie de la convection stimulée par champ électrique (électroconvection) mentionnée aussi par Vignal *et al.*. Les pores sont les traces de cellules de convection qui apparaissent au dessus de la surface pendant le polissage électrolytique.

A.3.2 Variation de la température du système de régulation thermique

Cependant, nous pensons aussi que le phénomène peut être uniquement dû à de la convection thermique. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons effectué des expériences avec le courant i et la tension U imposés de manière à obtenir ces nanostructures, mais sous différentes températures du bain électrochimique. La température était contrôlée par un LAUDA, et était comprise entre -5°C et $+15^{\circ}\text{C}$ (limite inférieure due à la présence d'eau en solution, et limite supérieure à cause du point flash de l'éther). Au final, aucune influence de la température du bain n'a été notée sur la forme, la taille ou le pas du réseau de nanopores. Néanmoins, cette expérience ne disqualifie pas le mécanisme de convection thermique car la gamme de températures étudiée est très étroite, comparée à la température effective qui siège certainement au niveau de la surface de l'échantillon, qui est chauffé par effet Joule.

Vignal élimine ici l'option de la convection thermique puisqu'on ne voit pas *a priori* d'effet de la température du bain sur les dimensions du réseau de nanopores . . .

A.3.3 Variation de l'agitation

Le rôle de l'agitation du bain électrolytique a été étudié : les états de surface après polissage électrochimique ont été observés par AFM en présence et en absence d'agitation, et dans des conditions d'agitation plus ou moins fortes. L'agitation semble jouer un rôle sur la dispersion des orientations des réseaux de nanopores sur la surface, ainsi que sur la formation des réseaux hexagonaux de pores eux-mêmes.

Rappelons ici que l'échantillon est maintenu à la verticale (cf figure A.1) et que la gravité peut jouer sur l'uniformité de la couche visqueuse (fine en haut, plus épaisse en bas de l'échantillon) si la solution n'est pas agitée. Dans le cas d'une agitation moyenne, la surface présente les arrangements hexagonaux de pores. Par contre, pour l'expérience réalisée sans agitation, la morphologie de la surface est complètement différente. La figure A.12 montre la surface de l'échantillon. On constate un changement drastique par rapport aux motifs obtenus précédemment sous agitation.

Ces observations rappellent celles mentionnées par Xu *et al.* [172] dans son étude de la convection dans des films fins de fluides polymérisables ou l'étude de Yuzhakov *et al.* [173] sur l'influence de la couche de diffusion sur la sélection des motifs de surface lors du polissage électrochimique de l'aluminium. Ils attribuent un rôle à la nature de l'additif organique (ici l'éther monobutylique), qui s'adsorberait sur la surface et créerait sous le champ électrique intense dans la couche de diffusion des motifs de convection. La forme des motifs dépend selon eux de l'épaisseur de la couche limite de diffusion et de l'étendue de la zone de la surface possédant des propriétés physiques homogènes.

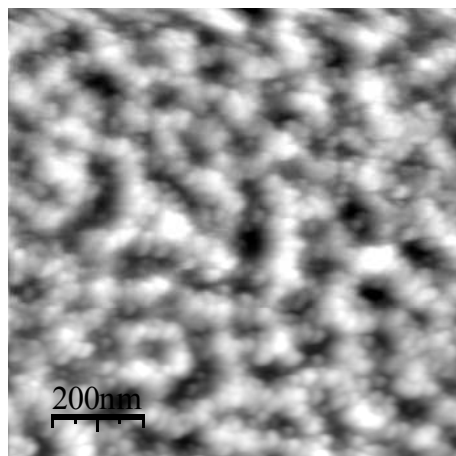


FIG. A.12: Image AFM obtenue en mode "tapping" montrant les motifs de surface obtenus sans agitation.

En effet, sous agitation la couche de diffusion est contrainte d'avoir une certaine épaisseur, dépendante de la vitesse d'agitation. La vitesse latérale du fluide étant homogène dans une tranche de liquide tubulaire verticale de centre le centre d'agitation, la couche visqueuse de diffusion est homogène tout le long de la surface. Une telle régularité de l'épaisseur de la couche de diffusion ne peut être vérifiée sans agitation, d'où un changement de régime de convection, qui devient chaotique et ne donne plus de motifs réguliers. On constate en effet que même sous forte agitation les pores se forment et s'organisent en réseaux hexagonaux, à condition que l'agitation n'empêche pas la formation de la couche visqueuse (figure A.13).

La configuration de l'expérience ne nous permet pas de contrôler facilement la vitesse d'agitation. Nous n'avons donc pas réalisé d'étude plus complète sur l'influence de la vitesse sur la régularité spatiale de l'arrangement des nanopores.

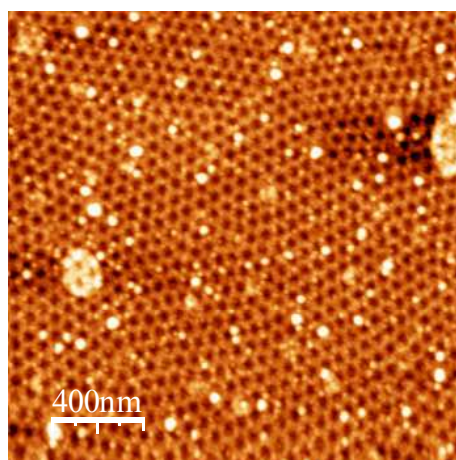


FIG. A.13: Image AFM obtenue en mode "tapping" montrant les pores auto-organisés sur la surface en présence d'agitation forte.

A.3.4 Variation de la puissance fournie

Nous avons vu plus haut l'importance de la tension sur l'obtention ou non de nanopores arrangés de manière hexagonale sur la surface de l'échantillon. Il nous reste cependant à éclaircir plusieurs points : Vignal a montré que la dimension du pas du réseau de pores varie avec la tension [169].

Dans le cas d'un mécanisme de formation des pores auto-arrangés induits par convection thermique, due à de forts gradients de température entre la surface de l'échantillon (chauffée par effet Joule) et la solution, la distance inter-pores diminuerait avec la puissance électrique fournie. On peut penser, comme Vignal le souligne, que si les dimensions augmentent avec la différence de potentiel appliquée entre les électrodes, la taille des cellules de convection thermique augmente aussi. Nos premières études nous ont amené à comparer des surfaces obtenues sous (0,3 A ; 30 V) à celles obtenues sous (0,6 A ; 56 V). La puissance électrique délivrée par le système est environ 4 fois plus grande dans le second cas, donc la température résultante à la surface de l'échantillon en va de même (aux pertes de chaleur près). On constate dans la figure A.14 que la taille des cellules augmente avec la puissance délivrée.

Mais cet effet est-il réellement dû à l'augmentation de puissance, donc de la température de la surface de l'échantillon ? Nous avons donc fixé une des deux variables de la puissance à savoir i ou U . Dans une première expérience, nous avons fixé l'intensité du courant et fait varier la tension appliquée : tout d'abord (0,3 A ; 21 V) puis (0,3 A ; 40 V). Les images de la surface sont présentées figure A.15. En mesurant le pas du réseau hexagonal des pores sur la surface à l'aide de la transformée de Fourier 2D associée aux images (encadrés), nous avons trouvé dans le premier cas un pas de 51 nm et dans le second un pas de 108 nm.

L'intensité est constante entre les deux cas de figure et comme la taille des cellules a changé, elle ne joue aucun rôle. Par contre, la tension a augmenté, et la puissance fournie aussi. On ne peut donc pas dire quel paramètre, de la tension ou de la puissance fournie, détermine la taille du réseau de pores.

Par contre, l'expérience inverse, fixant la tension en faisant varier l'intensité du courant (donc

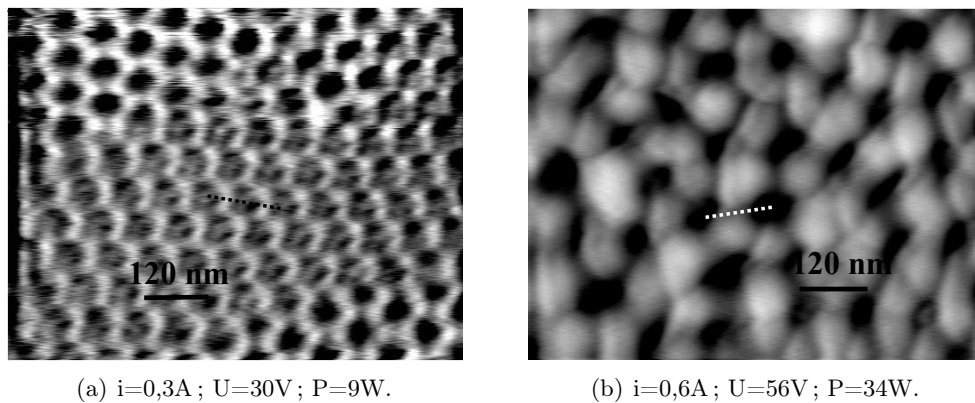


FIG. A.14: Images AFM des surface obtenues pour deux puissances différentes délivrées au système.

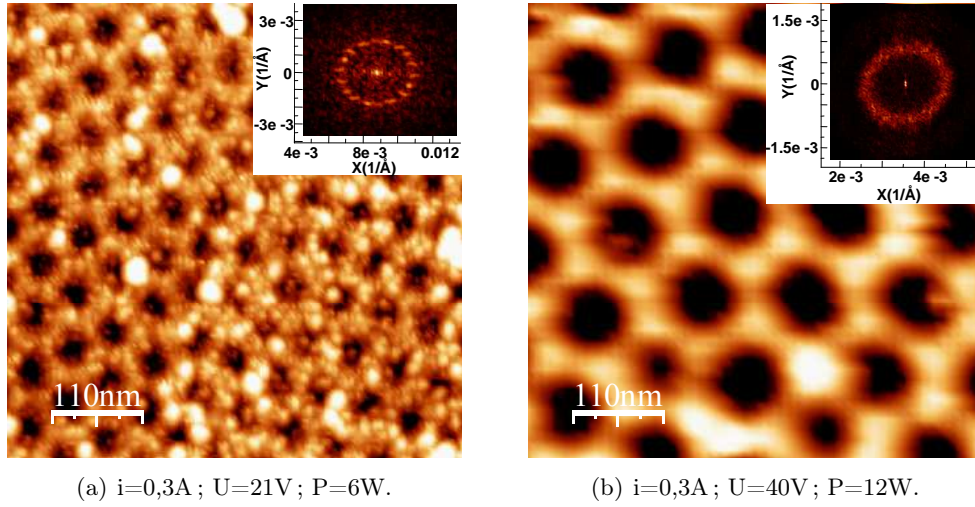


FIG. A.15: Images AFM de surfaces obtenues à intensité constante et tension variable.

la puissance) a permis de trancher. La figure A.16 montre les images obtenues dans les conditions (0,3 A ; 21 V) et (0,43 A ; 21 V). La mesure des pas du réseau montre qu'on a un pas de 51 nm dans le premier cas et de 68 nm dans le second. il y a donc eu variation de la taille des pores à tension constante. Le facteur déterminant n'est donc pas la tension mais la puissance.

Nous complétons ici les conclusions de V. Vignal : certes la tension, à courant constant, influence directement les dimensions du réseau de pores, mais la puissance délivrée par le système à l'échantillon est un paramètre-clé. En effet, nous avons tracé le "paramètre de maille" du réseau de nanopores en fonction de la puissance et nous obtenons une courbe croissante. Plus intéressant,

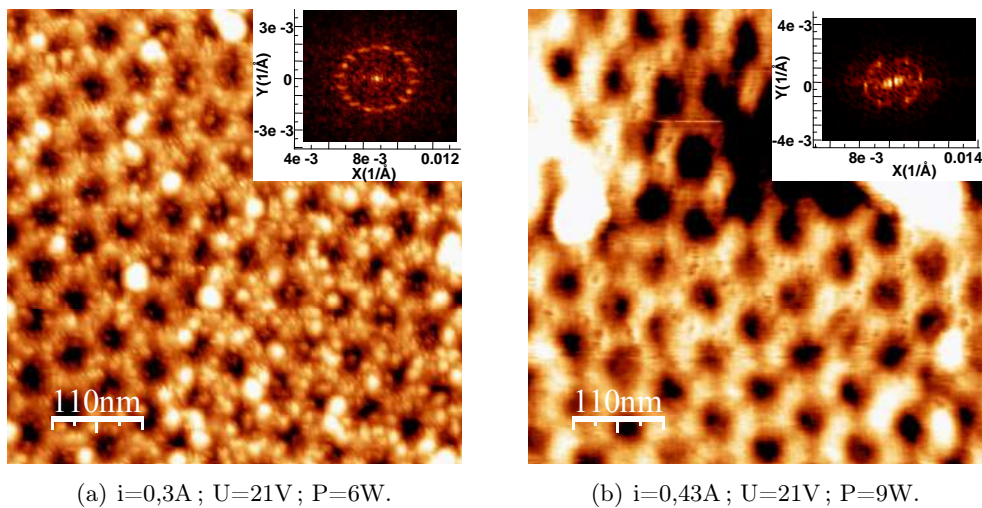


FIG. A.16: Images AFM des surface obtenues à tension constante et intensité variable.

en ajustant à la courbe obtenue diverses fonctions polynômiales, nous avons constaté que la maille du réseau croît linéairement avec $P^{3,5}$ (figure A.17). La puissance électrique fournie jouant sur la température dissipée par l'échantillon dans la couche visqueuse, on en déduit la présence de convection thermique. Cependant, comme l'échantillon est vertical dans le bain électrolytique, la gravité ne joue pas en la faveur de la convection thermique. En effet la régularité des espaces interpores est surprenante pour des phénomènes convectifs thermiques. Cette régularité est sans doute due à la présence du champ électrique fort qui expulse les cations issus de la dissolution de la surface perpendiculairement à celle-ci. Ainsi à l'intérieur de la couche de diffusion, qui est homogène grâce à l'agitation, il existe une sous-couche de convection thermique dans laquelle le champ électrique est lui aussi uniforme. Le mécanisme de formation des arrangements spatiaux de nanopores est donc un mécanisme associant convection thermique et électro-convection.

D'autre part, la valeur seuil annoncée dans la littérature est de 30-32 V pour obtenir des arrangements réguliers de pores sur la surface alors que nous trouvons 21 V. Ne connaissant pas la valeur du courant utilisé dans la littérature, nous ne pouvons pas vraiment comparer nos résultats, d'autant que le paramètre qui y est utilisé est la tension appliquée alors que nous montrons que c'est la puissance fournie. Nous pensons que le seuil observé par Vignal et par nous-mêmes en tension n'est en fait qu'un seuil de puissance au-delà duquel la différence de température entre la surface de l'échantillon et la solution dans la couche de diffusion est assez grande pour permettre les phénomènes de convection. Ce seuil en puissance correspondrait alors au fait que le nombre de Rayleigh du système atteint sa valeur critique au delà de laquelle les phénomènes de convection se mettent en place [171].

A.3.5 Variation de la durée d'exposition

Par ailleurs, étant établi le fait que ces réseaux de nanopores se forment par convection thermique à la surface, nous nous sommes intéressés à l'influence de la durée de l'électropolissage. A

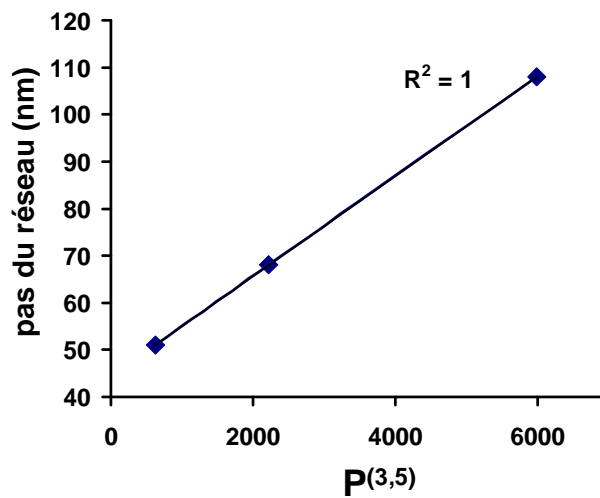


FIG. A.17: Évolution du pas du réseau en fonction de la puissance $P^{3,5}$. R^2 est le coefficient de régression linéaire.

priori si on s'inspire de la littérature concernant la nanostructuration de l'alumine à la surface de l'aluminium par anodisation (polissage électrolytique) [160], on peut espérer augmenter la profondeur des pores en augmentant la durée du polissage anodique. Nous avons effectué le test pour deux durées : 15 minutes et 45 minutes. La figure A.18 montre le faciès de la surface après ces deux durées, dans les mêmes conditions. Les profils présentés annoncent des profondeurs de pores de 3 nm pour une durée de 15 minutes et de 5 nm pour une durée de 45 minutes d'anodisation. Ces profondeurs ne sont évidemment pas les profondeurs réelles du fait de la forme de la pointe qui ne peut sonder le fond des pores. On ne peut donc conclure sur l'effet de la durée d'anodisation.

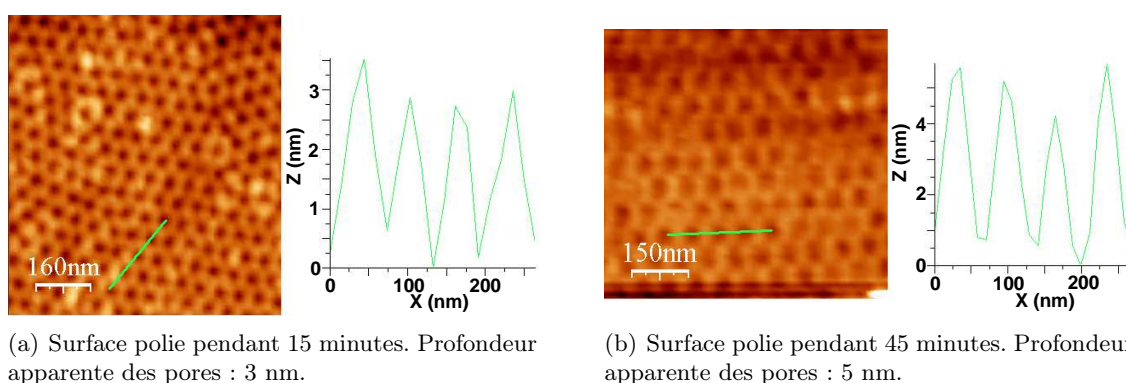


FIG. A.18: Images AFM en mode "tapping" de la surface polie électrochimiquement pendant 15 et 45 minutes dans les mêmes conditions de courant et de tension.

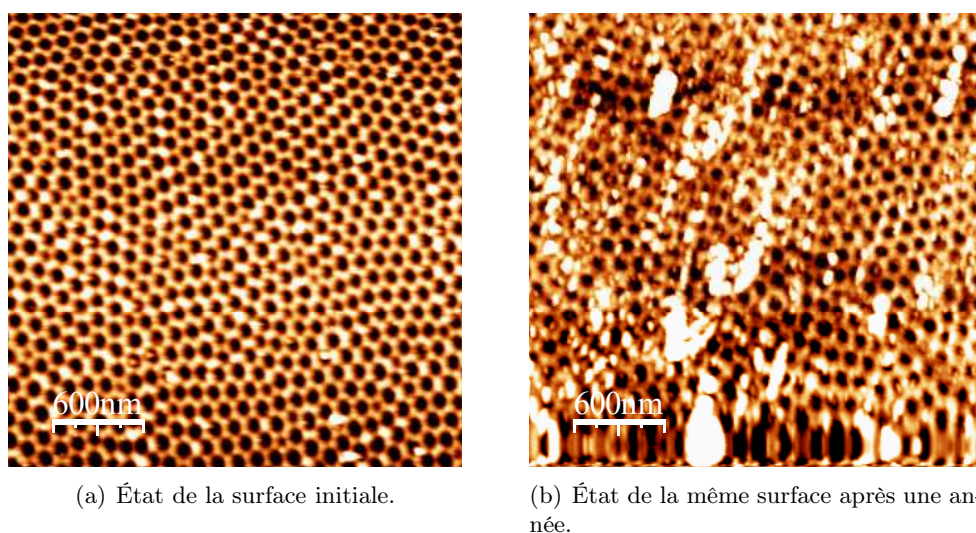


FIG. A.19: Images AFM en mode "tapping" illustrant l'évolution de la surface au cours du temps (stockage à l'air ambiant).

En vue d'éventuelles applications, nous devons vérifier la bonne tenue dans le temps et sous

divers environnements de cette surstructure de nanopores auto-organisés en réseaux hexagonaux. La structure a été comparée sur un même échantillon à une année d'intervalle et aucune modification de la surface n'a été observée (à part quelques impuretés déposées par l'air ambiant) comme en témoigne la figure A.19. La surstructure a donc une très bonne tenue dans le temps et semble peu réactive à l'humidité de l'air.

De même, après une heure en solution d'acide acétique à pH 4,5 aucun changement notable de la surface n'est rapporté. Cependant nos tests sont un peu courts pour déterminer la sensibilité de la couche nanostructurée vis à vis d'une solution légèrement acide. L'intérêt de l'acide acétique est qu'il a un pH inférieur aux liquides physiologiques (pH 7). Comme la structure y résiste, on en déduit qu'elle résistera si on utilise ce type d'acier nanostructuré en biologie par exemple.

A.4 Conclusions et applications potentielles

L'étude exploratoire des arrangements de nanopores à la surface d'un acier inoxydable anodisé nous a permis de conforter certaines hypothèses émises par V. Vignal. Certains résultats ont pu être affinés, notamment ceux concernant le paramètre majeur régissant la formation de ces cavités auto-organisées : la puissance électrique délivrée au système (la chaleur fournie par effet Joule à la solution proche de la surface) combinée à un champ électrique homogène devant dépasser une valeur seuil, correspondant à une tension appliquée au système de 20 à 30 V. De surcroît, nous apportons des informations complémentaires sur la composition chimique de la surface nanostructurée (oxydes hydroxydes de chrome et de fer), et sur la profondeur des cavités (30-60 nm). L'originalité et le succès de cette étude reposent aussi sur le fait que pour la première fois, les arrangements de nanopores sur acier inoxydable ont pu être observés au MEB (FEG) et par STM. La difficulté d'obtenir ces images de nanostructures par les techniques conventionnelles (MEB) explique pourquoi ces structures alvéolaires n'ont été rapportées dans la littérature que récemment.

De telles répartitions homogènes sur la surface de nanopores organisés pourraient intéresser de nombreux domaines, moyennant une exploration plus approfondie des conditions d'obtention de ces pores et une meilleure maîtrise de la régularité de la répartition des cavités. C'est le cas des arrangements de pores sur l'aluminium ou le silicium, qui ont fait l'objet de nombreuses études au cours des 30 dernières années et dont la maîtrise permet aujourd'hui de fabriquer des arrangements parfaits monocristallins. Ces réseaux de nanopores d'alumine ou de silicium sont actuellement utilisés comme cristaux photoniques [174], comme détecteurs d'humidité [175] ou en nanoélectronique [176]. Nous pouvons envisager pour les arrangements de nanopores semi-conducteurs obtenus à la surface des aciers inoxydables un avenir aussi florissant : en effet, exploiter ces propriétés semi-conductrices semble intéressant, utiliser les pores comme nanopuits de stockage (d'information, de substances chimiques...) permettant de la synthèse chimique combinatoire à l'échelle submicronique. Une autre application envisageable serait un traitement local de surface de matériaux de construction (comme des canalisations), préparant la surface et lui conférant de bonnes propriétés au collage (mouillabilité changée à cause des nanopores). L'application que nous avons choisi de développer dans l'annexe B concerne la biologie et la médecine.

Annexe B

Un exemple d'application : interaction avec les cellules osseuses

Les implants orthopédiques représentent un marché en expansion : 120 000 prothèses de hanche sont produites chaque année en France. Ces prothèses ont généralement pour rôle de remplacer ou consolider les os ou une partie des os les plus sollicités en fatigue (col du fémur, rotule, renforts osseux pour soutenir des fractures, dents ...). Les implants dentaires constituent à eux seuls un marché considérable : on compte 5 millions d'édentés en France et 10 000 implants sont réalisés chaque année, avec un succès clinique sur une période de cinq ans supérieur à 97%. Ce fort taux de réussite est dû à une certaine maturité dans les études cliniques et le choix des matériaux biocompatibles. La recherche s'oriente donc maintenant essentiellement sur le biomimétisme et l'amélioration du confort de la patientèle, notamment vers la réduction des durées de cicatrisation, d'ostéointégration...

D'après de récentes études, il semblerait que l'état de surface de l'implant (structure, rugosité, revêtement...) a une importance prépondérante sur la qualité de l'intégration de l'implant dans l'os. L'utilisation de surfaces nanostructurées comme support novateur a été suggérée. En effet, elles constituent une surface homogène de très faible rugosité macroscopique et présentent un réseau régulier de pores, qui pourraient contribuer à favoriser l'accroche des cellules osseuses sur le substrat métallique (*i.e.* la prothèse). Nous présentons ici une étude préliminaire réalisée en collaboration avec l'INSERM de Nantes sur l'interaction d'une surface d'acier inoxydable nanostructurée avec des cellules ostéoblastiques (osseuses).

B.1 L'ostéointégration

Le tissu osseux squelettique est caractérisé par la nature solide de la matrice extra-cellulaire. La matrice osseuse a la particularité de se calcifier, ce qui lui confère sa résistance mécanique élevée. Le tissu osseux est l'un des plus résistants de l'organisme, capable de supporter d'énormes contraintes mécaniques (poids du corps, chocs, pression...). Il contient 4 types de cellules : les cellules bordantes (cellules au repos), les ostéoblastes et les ostéocytes, qui sont des cellules ostéoformatrices, et les ostéoclastes qui sont ostéorésorbants.

B.1.1 L'os

La cellule clé dans la formation de l'os est l'ostéoblaste. Elle est issue de précurseurs non différenciés (cellules non spécialisées), les préostéoblastes. Ces préostéoblastes se différencient et se multiplient pour former les ostéoblastes. Les ostéoblastes vont générer de l'os en deux grandes étapes. Dans un premier temps, les ostéoblastes se multiplient et forment une couche monocellulaire de cellules reliées entre elles et aux ostéocytes à la surface de l'os. Les ostéoblastes synthétisent des protéines qui constituent une matrice non minéralisée, composée de collagène de type I et de protéines non collagéniques, le tissu ostéoïde. Dans un second temps, ils produisent des enzymes (phosphatases alcalines) qui permettent le dépôt de cristaux d'hydroxyapatite et assurent ainsi la calcification de la matrice. Les ostéoblastes ont un double rôle : la synthèse osseuse et l'activation des ostéoclastes, utiles au renouvellement osseux. La figure B.1 schématise la formation de l'os depuis les cellules précurseurs.

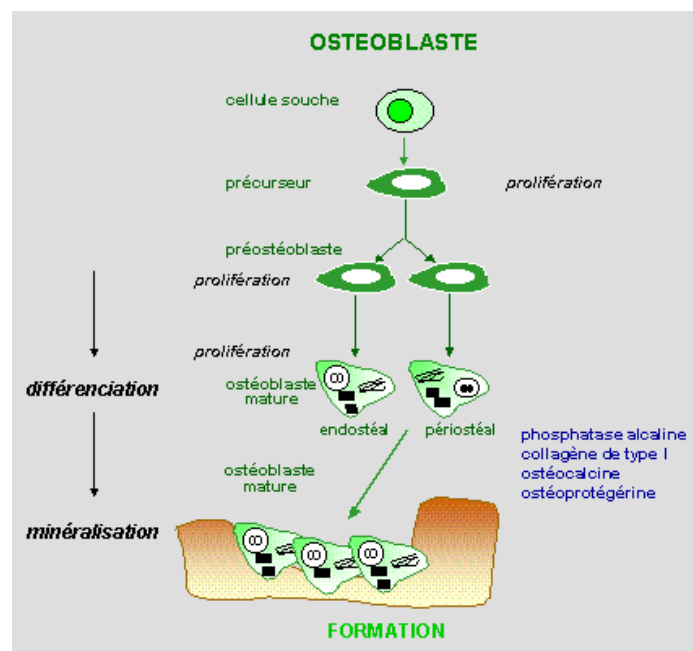


FIG. B.1: Voies de formation des ostéoblastes (source INRA : www-unsajouy.inra.fr/nutos/OB.htm).

La matrice de l'os calcifié comporte donc une partie organique et une phase minérale. La matrice organique est composée essentiellement de fibrilles de collagène I. Le collagène est une protéine qui se compose de trois chaînes de protéines, se liant entre elles pour former une triple hélice. Elle est produite par les ostéoblastes et forme des lamelles, qui s'interconnectent et confèrent ainsi à l'os sa résistance à l'étirement. La dureté de l'os est due à la cristallisation d'hydroxyapatite de calcium ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) perpendiculairement à ces fibrilles, comme montré dans la figure B.2.

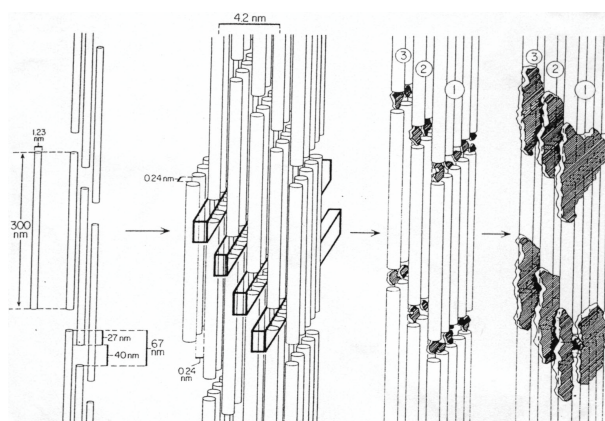


FIG. B.2: Nucléation de nanocristaux d'apatite sur des fibres de collagène.

B.1.2 Les implants

Les implants osseux doivent répondre à un cahier des charges très sévère : le matériau choisi doit être le plus léger possible (surtout pour les implants dans les os longs comme le tibia ou le fémur), très résistant aux sollicitations mécaniques, biocompatible (non toxique, ne réagissant pas avec le milieu physiologique) et doit permettre une bonne accroche avec l'os. Cette accroche peut se faire de manière macroscopique en vissant la prothèse dans l'os par exemple (figure B.3). Cependant, ce dernier ne suffit pas car l'implant peut bouger dans son logement et se désolidariser après un certain temps de service en fragilisant l'os qui le retient. L'alternative consiste à favoriser les liaisons fortes entre les cellules osseuses et la surface de l'implant, en plus de l'accrochage mécanique macroscopique. Plus l'implant sera solidaire de la matrice osseuse et plus les frottements en fatigue de l'implant dans l'os seront faibles.

Lors d'une lésion ou après la pose d'implants, les ostéoblastes vont se multiplier pour combler les interstices et fabriquer de l'os. Les ostéoblastes vont alors soit combler la cavité en faisant croître l'os depuis les cellules existantes jusqu'à l'implant (mécanisme d'ostéogénèse à distance), soit se fixer sur la surface de l'implant et développer de l'os à la fois de l'implant vers l'os et de l'os vers l'implant (ostéogénèse de contact). Ces deux cas de figure sont schématisés dans la figure B.4. L'intégration optimale se fera donc par ostéogénèse de contact. Pour cela, il faut que les cellules osseuses puissent adhérer correctement sur la surface de l'implant, s'y différencier et proliférer. Les dernières avancées en matière d'implants concernent l'amélioration de cette adhésion cellulaire.

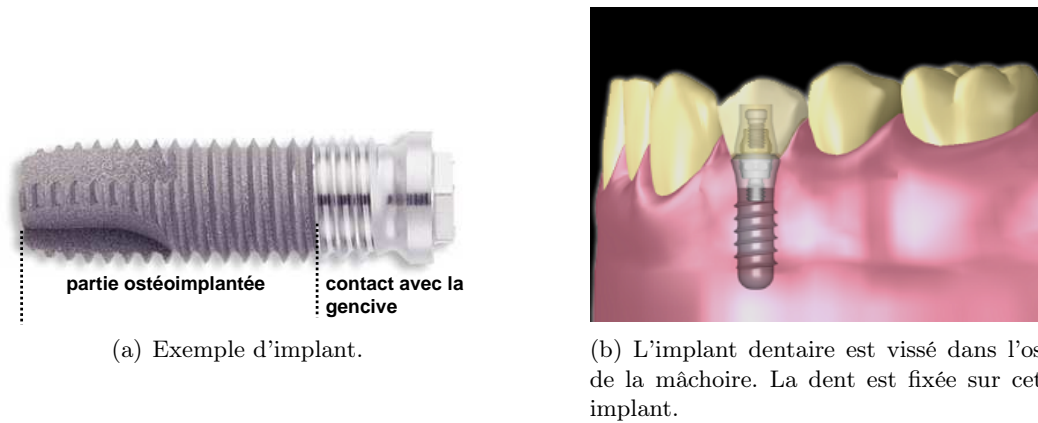


FIG. B.3: Implant dentaire actuellement utilisé en chirurgie. On note sur la partie gauche le pas de vis servant au maintien mécanique macroscopique de l'implant dans l'os de la mâchoire.

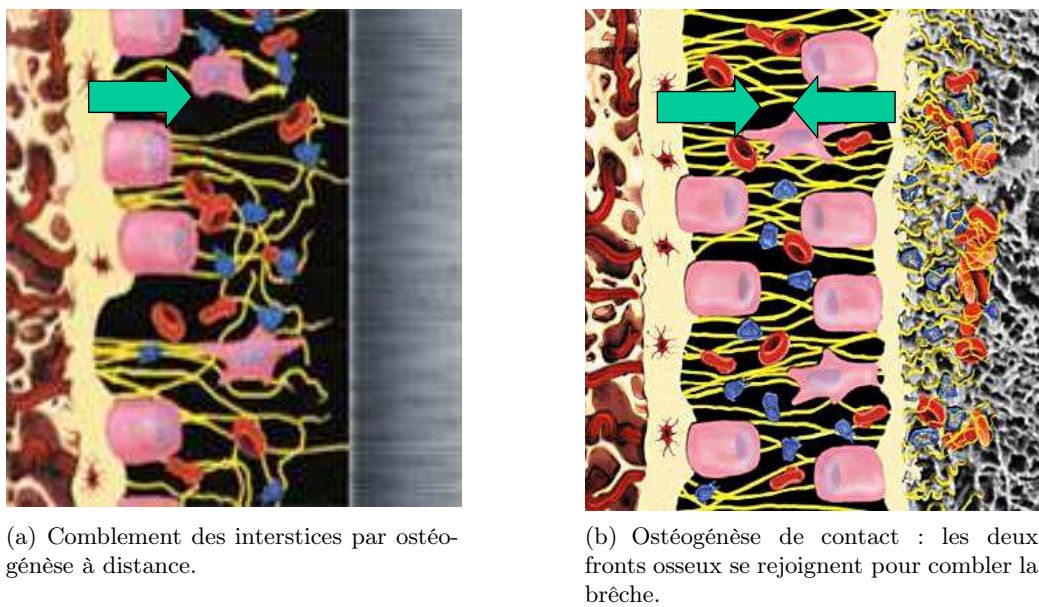


FIG. B.4: Les deux cas de figure de l'ostéointégration. En jaune les filipodes, en bleu les protéines et minéraux, en rose les ostéoblastes et en gris la surface de l'implant.

Les interactions entre implants et tissus cellulaires sont de 4 types distincts. Elles dépendent tout d'abord de propriétés de surface des implants, comme sa composition, sa mouillabilité ou sa rugosité. Ensuite il faut prendre en compte l'interaction de la surface avec les fluides corporels, comme l'adsorption des protéines et la calcification. Comme mentionné plus haut, les interactions avec les cellules sont de la plus haute importance (adhésion, prolifération et différenciation des ostéoblastes). Enfin, les interactions plus macroscopiques sont cruciales, notamment l'ancrage mécanique et le recouvrement de la surface par l'os (apposition directe). Ces divers points sont en cours d'optimisation.

B.2 Dernières avancées en matière d'implants osseux

Plusieurs moyens ont été mis en oeuvre pour favoriser l'ostéointégration des prothèses dans les os. Parmi eux, nous avons sélectionné les principaux, développés récemment.

B.2.1 Implants de TiAl6V4

Initialement utilisées, les prothèses en acier inoxydable sont progressivement supplantées par celles à base de titane, plus légères et plus résistantes à la corrosion. Le titane, comme les aciers inoxydables, a la propriété de se recouvrir d'une couche passive. Cette couche passive a ainsi le double avantage de protéger le métal de la corrosion et de ralentir les phénomènes de dissolution, donc du relargage d'ions plus ou moins nocifs pour l'organisme. Le principal intérêt du titane ou de ses alliages est sa légèreté, combinée à de bonnes propriétés mécaniques. Les éléments d'alliage comme Al ou V lui confèrent une meilleure résistance mécanique. Les alliages les plus utilisés sont de type Ti6Al4V (alliages aéronautiques communément appelés TA6V).

Hodgson *et al.* a montré l'importance de l'interaction entre les ions Ca^{2+} et PO_4^{3-} et la surface d'oxyde de titane (TiO_2) [177]. Le titane et ses alliages possèdent une très bonne capacité à adsorber en surface des ions positifs comme Ca^{2+} , du fait du caractère négatif dominant de la surface d'oxydes dans les conditions de pH physiologique (7-7,5). D'autre part, comme le film passif est hydraté, il peut se produire des échanges ioniques avec les groupes phosphates, qui vont complexer pour former des groupes Ti-phosphates, qui à leur tour peuvent réagir avec les ions Ca^{2+} pour former des phosphates de calcium (pré-calcification). Cette adsorption se fait rapidement et se met en place dans les premières heures de contact avec la solution physiologique, d'où l'intérêt croissant pour ce matériau [178, 179]. Les propriétés chimiques d'interface des alliages du titane variant peu par rapport au titane massif, la plupart des études menées sur les interactions tissulaires et cellulaires avec les implants se font avec du titane.

B.2.2 Biomimétisme : revêtement d'apatite

De sorte à favoriser la formation d'os à la surface de l'implant, il est astucieux de leurrer les cellules osseuses en leur faisant croire que l'implant est de l'os. Ainsi, les ostéoblastes et ostéoclastes vont plus facilement venir coloniser la surface de l'implant. On parle alors de biomimétisme favorisant l'ostéoconduction. Comme nous l'avons vu, la phase minérale de l'os est constituée

essentiellement d'apatite. L'idée est donc de recouvrir la surface de l'implant d'hydroxyapatite (HA) de synthèse.

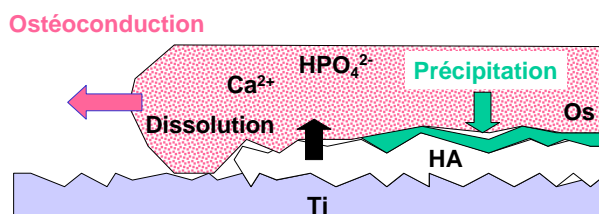


FIG. B.5: Schéma de l'ostéoconduction. Les cellules ostéoblastiques ne sont pas représentées pour une question de clarté.

Le principe de l'ostéoconduction est le suivant (cf schéma B.5) : dans une première phase, la HA est dissoute par les liquides physiologiques, créant une saturation locale d'ions (Ca^{2+} , HPO_4^{2-} essentiellement) dans les fluides péri-implantaires. Cette saturation conduit à la précipitation d'une apatite biologique mélangée à des protéines, leurrant les cellules ostéoblastiques qui viennent coloniser la surface. Les cellules osseuses produisent une matrice collagène et conduisent la minéralisation de l'os, contribuant ainsi au remodelage osseux en surface de l'implant.

Actuellement, le revêtement est réalisé par projection par torche à plasma. Son épaisseur fait environ $30\ \mu m$ et ses caractéristiques chimiques et structurales sont très proches de celles de l'os, comme en témoignent les analyses DRX et IR présentées figure B.6.

Des échantillons ainsi traités ont été implantés dans des os fémoraux de chèvre, et l'interface os-implant étudiée après 6, 12 et 24 semaines. Les images MEB présentées figure B.7 montrent l'amélioration du contact os-implant au bout de 6 semaines pour l'échantillon revêtu.

D'autres études menées sur support poreux aboutissent aux mêmes conclusions : le revêtement HA accélère l'ostéointégration (cicatrisation rapide) et améliore considérablement le contact os-implant et le développement de l'os à partir de l'implant [180–182]. Néanmoins, les revêtements

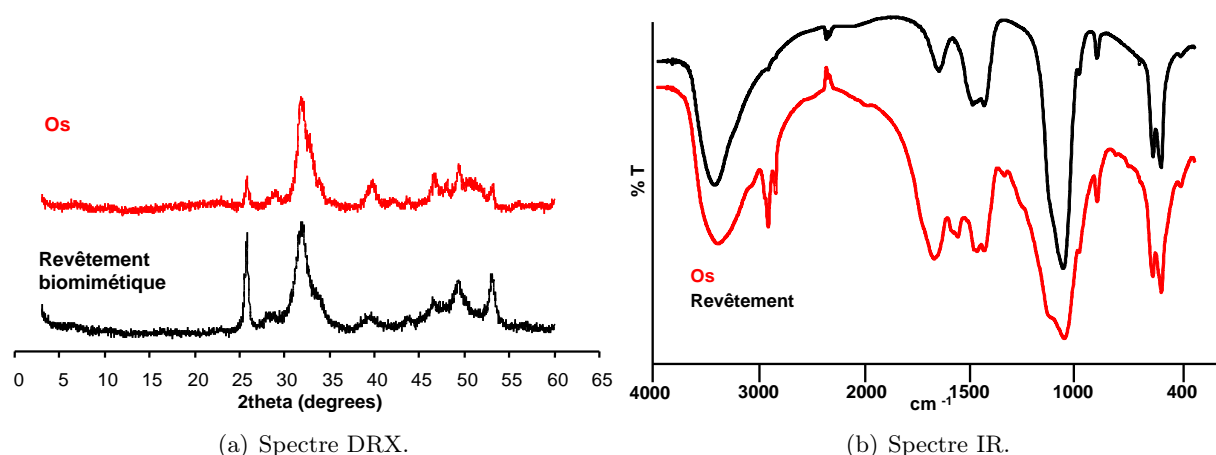
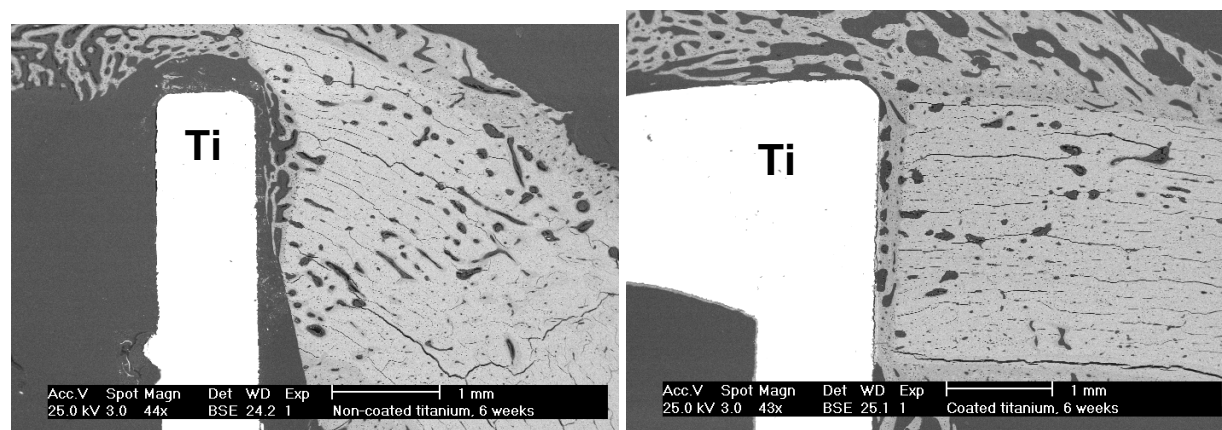


FIG. B.6: Caractérisation physico-chimique du revêtement comparée à celle de l'os (source : Ref. [180]).



(a) Implant de Ti6Al4V non revêtu de HA.

(b) Implant de Ti6Al4V revêtu de HA.

FIG. B.7: Observations MEB en électrons rétro-diffusés de l'interface os-implant après 6 semaines dans l'os de la chèvre (source Layrolle *et al.*, 2003).

d'hydroxyapatite présentent un inconvénient : on constate une délamination au cours du temps à l'interface revêtement/implant. Pour éviter ce problème, il faut rendre la surface rugueuse, et nous allons voir à quel point cette rugosité est importante.

B.2.3 Rugosité de surface

Quel que soit le type de surface (revêtue ou non), sa morphologie joue un rôle essentiel sur l'accroche des cellules et leur développement (prolifération, différenciation). De nombreuses études ont été récemment réalisées sur l'influence de la rugosité de surface, et notamment aux échelles microscopiques sur des surfaces de titane.

Parmi les techniques les plus usitées, le sablage confère à la surface une rugosité élevée (3-4 μ RA) qui favorise l'ancrage mécanique. Par contre, la technique en elle-même contamine la surface (problèmes de biocompatibilité, infections possibles etc. . .). L'autre technique consiste en un mordantage acide de la surface. Ce mordantage crée une nanostructure aléatoire de la surface, assez rugueuse, qui favorise l'adsorption de protéines et donc l'adhésion cellulaire. L'inconvénient de cette technique est qu'elle diminue considérablement les propriétés mécaniques de l'implant, notamment en fatigue.

Plus récemment, Zinger *et al.* a rapporté que le comportement des cellules osseuses est influencé différemment par la microtopographie, la nanotopographie et la combinaison des deux. Ce type d'étude s'attache à l'observation de 3 propriétés des interactions des cellules avec la surface : leur adhésion, leur morphologie et leur prolifération [183].

L'adhésion des cellules est un facteur important : une surface sur laquelle les cellules n'adhèrent pas ne sera pas favorable à un bon maintien microscopique de l'implant. La morphologie des cellules est un indicateur de l'adhésion sur la surface et de leur activité : une cellule aplatie ayant envoyé de nombreux filopodes sera mieux intégrée à la surface qu'une cellule hémisphérique par exemple. La prolifération des cellules montre qu'elles se plaisent sur la surface (indicateur de la

biocompatibilité).

Sur des surfaces composées de réseaux de trous hémisphériques lisses de différents diamètres (10, 30 et 100 μm), les cellules se plaisent mais ne réagissent pas de la même manière en fonction du diamètre. En effet, elles ne "voient" pas les trous de 10 μm et les recouvrent, alors que pour les cavités de 30 à 100 μm , elles se placent essentiellement à l'intérieur des trous. L'analyse de la forme des cellules montre que pour des cavités de 30 μm , les cellules adoptent une forme tridimensionnelle, alors que pour celles de 100 μm , elles sont plates (figure B.8).

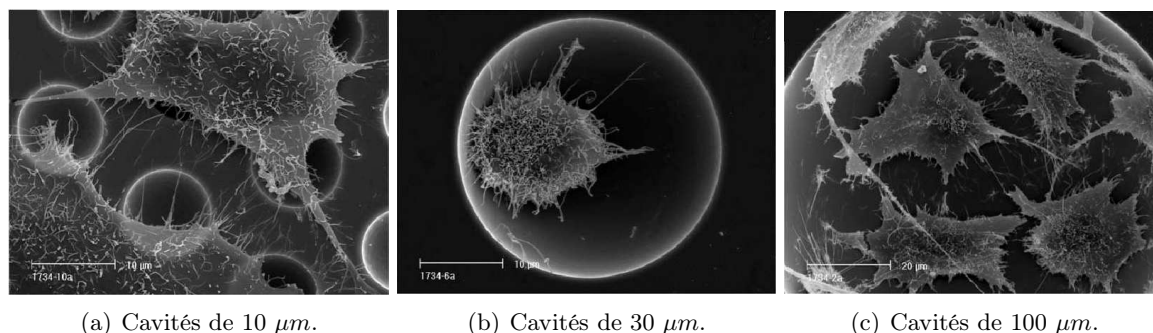


FIG. B.8: Morphologie et implantation cellulaire en fonction de la taille des cavités.

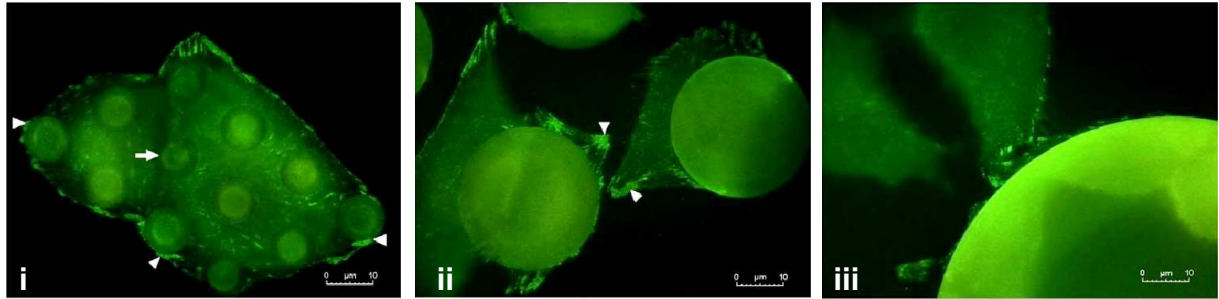
De plus, la prolifération et l'activité cellulaire sont les plus élevées pour le réseau de cavités les plus petites (figure B.9). L'activité cellulaire est mesurée ici par marquage fluorescent spécifique à la vinculine, protéine essentielle à l'adhérence des cellules.

Il ressort par ailleurs de l'étude de Zinger [183] qu'une rugosité à l'échelle submicrométrique favorise la formation de nombreux et longs filipodes. Pour des surfaces possédant un réseau hexagonal de cavités hémisphériques rugueuses à l'échelle submicrométrique, les cellules forment de nombreux filipodes et se répartissent comme en l'absence de micro-rugosité. Les rugosités micro-métrique et nanométrique exercent donc un effet synergétique sur la prolifération des cellules.

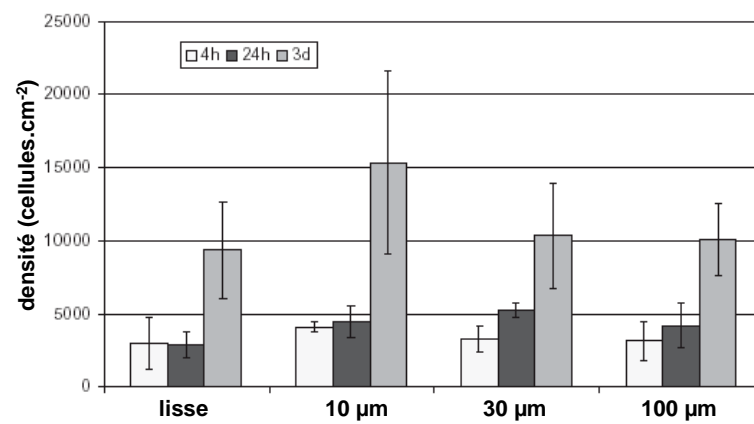
Forts de tous ces résultats, confirmés par Berry *et al.* [184], nous nous sommes demandés quel serait le comportement des cellules osseuses sur une surface présentant une rugosité submicronique et un assemblage régulier de cavités nanométriques, de deux ordres de grandeur plus petites que celles utilisées dans l'étude de Zinger.

B.3 Influence de la nanostructure de surface sur l'adhésion, la prolifération et la différenciation de cellules ostéoblastiques

En comparant les ordres de grandeur du diamètre des filipodes et de pores arrangés de manière hexagonale sur nos surfaces d'acier inoxydable, nous avons émis l'hypothèse que les filipodes pourraient venir s'ancrer aux nanocavités de la couche d'oxyde nanostructuré, augmentant ainsi l'adhésion des cellules sur la surface. Ce travail préliminaire est le fruit de notre collaboration avec l'équipe de P. Layrolle de l'INSERM de Nantes, qui a réalisé des cultures de cellules ostéoblastiques sur nos surfaces nanostructurées.



(a) Observation par marquage immuno-fluorescent spécifique à la vinculine de l'adhésion des cellules sur la surface de titane en fonction de la taille des cavités micrométriques : cavités de diamètre $10\ \mu\text{m}$ (i), $30\ \mu\text{m}$ (ii) et $100\ \mu\text{m}$ (iii). Les flèches blanches montrent les zones de forte concentration de vinculine.



(b) Comparaison de la densité cellulaire de surface en fonction de la taille des cavités.

FIG. B.9: Influence de la taille des cavités sur l'adhésion et la prolifération cellulaires.
Source : Ref. [183].

B.3.1 Protocoles expérimentaux

Les cellules ostéoblastiques utilisées pour les expériences sont de la lignée MC3T3-E1 et sont cultivées sur des plaques de 24 puits de 15 mm de diamètre. 10000 cellules sont introduites dans chaque puits, dans un milieu de culture aMEM ("Minimum Essential Medium"), supplémenté avec 10% de SVF (sérum de veau foetal), 1% de glutamine et 1% de pénicilline-streptomycine (antibactérien). Le milieu de culture aMEM comprend des acides aminés et des protéines nécessaires à la croissance cellulaire. Trois types de surface ont été testés : le plastique de culture, qui servira de témoin, des disques d'acier inoxydable "lisses" ($R_a = 0,02 \mu m$) polis mécaniquement et des disques d'inox nanostructurés par polissage électrolytique. Les dimensions des disques de culture sont de 15 mm de diamètre pour 0,6 mm d'épaisseur. Le pas des réseaux de pores hexagonaux recouvrant l'acier inox nanostructuré oscille entre 50 et 100 nm d'un échantillon à l'autre (écart type maximum). Pour chaque type de surface de culture, 4 échantillons différents sont utilisés, afin d'avoir une approche plus statistique.

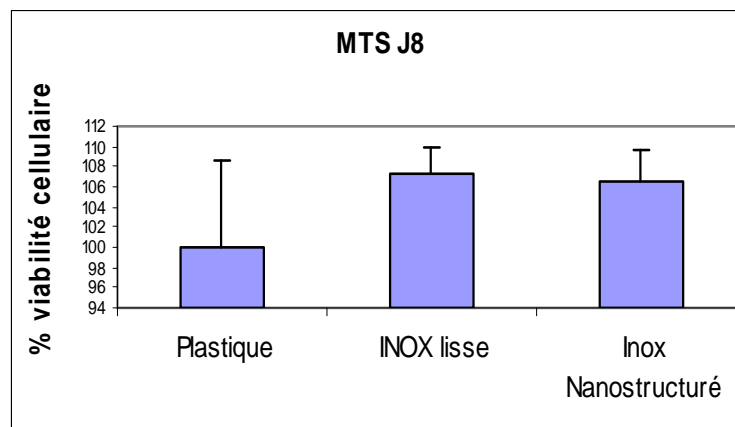
Trois tests différents sont effectués par puits de culture. Le premier test est l'adhésion cellulaire, mesurée à 1 heure et à 4 heures après introduction des cellules. Ces mesures d'adhésion se font par simple observation au MEB de la morphologie des cellules (aplaties ou bombées, nombre de filopodes, etc. . .). Les observations MEB des cellules se font après déshydratation des cellules, qui sont ensuite vaporisées de carbone. Ensuite, la viabilité cellulaire est étudiée grâce au test MTS. Ce test consiste à colorer spécifiquement les cellules en activité (vivantes) et à compter les cellules vivantes par puits. Ce test est effectué après 8, 15 et 21 jours de culture cellulaire en contact avec la surface. Il est généralement révélateur de la toxicité (biocompatibilité) du matériau testé (l'inox). Le troisième et dernier test concerne la mesure de l'activité ALP des cellules à 8, 15 et 21 jours de culture. L'activité ALP est représentative de la différenciation cellulaire. En effet, lorsque les cellules ostéoblastiques se différencient, elles fabriquent une isoenzyme particulière de la membrane cellulaire, l'ALP ou phosphatase alcaline. Cette enzyme est associée essentiellement au processus de calcification des os, et est présente dans les ostéoblastes différenciés.

B.3.2 Résultats et discussion

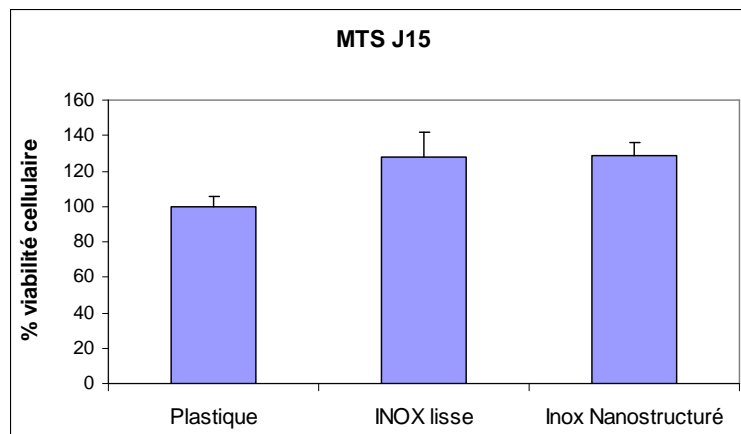
Les résultats rapportés sont les résultats préliminaires de l'étude de l'influence de la nanostructuration de surface sur la viabilité, l'adhésion et la différenciation cellulaire d'ostéoblastes. L'étude complète, amorcée pendant cette thèse, fera l'objet d'une autre thèse de doctorat. Dans les résultats présentés, les pourcentages sont toujours ramenés à celui du témoin de plastique, qui est fixé à 100% à chaque fois.

Les résultats des tests de viabilité cellulaire (MTS) rassemblés dans la figure B.10 montrent que les surfaces d'acier inoxydable, nanostructurées ou non, sont favorables aux cellules ostéoblastiques. En effet, après 21 jours de culture, le pourcentage de viabilité cellulaire MTS pour les supports métalliques est deux fois plus important que sur le plastique (250%). En revanche, nous ne distinguons pas de réelle différence de viabilité cellulaire entre l'acier "lisse" et l'acier nanostructuré.

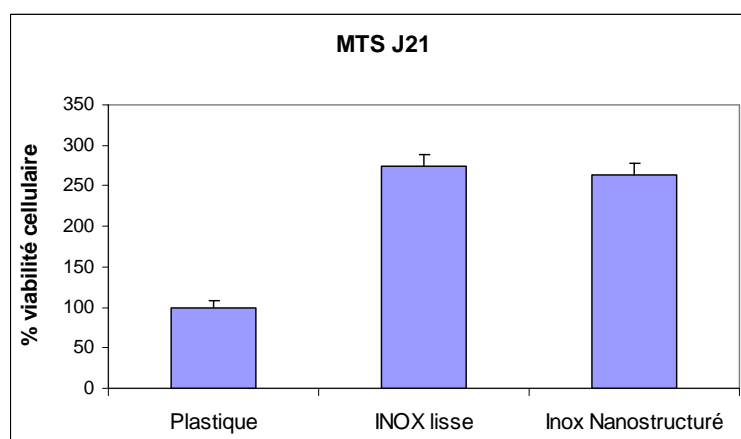
La chimie de surface de l'acier inoxydable est très proche d'un échantillon "lisse" à un échan-



(a) Après 8 jours d'exposition.



(b) Après 15 jours d'exposition.



(c) Après 21 jours d'exposition.

FIG. B.10: Pourcentage de viabilité cellulaire rapporté à celle du plastique pour les trois surfaces après trois durées d'exposition des cellules aux surface.

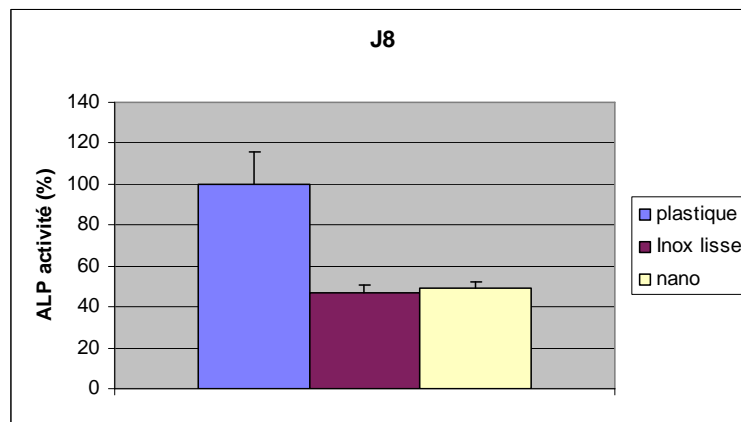
tillon nanostructuré. Cette chimie étant souvent liée la viabilité cellulaire des ostéoblastes (biocompatibilité, toxicité des ions provenant de la surface en solution...), nous en déduisons que la chimie du film passif ou du film d'oxydes nanostructuré n'est pas nocive pour les cellules dans les durées d'exposition explorées. L'acier inoxydable * est donc un meilleur substrat que le plastique en ce qui concerne la viabilité des cellules.

La quantification de l'activité ALP au cours du temps est quant à elle bien plus intéressante. De fait, comme le suggère la figure B.11, l'activité ALP au bout de 21 jours est bien plus grande dans les puits de culture contenant un support d'acier inoxydable nanostructuré que dans les autres : elle est presque 3 fois meilleure ! Après 8 jours et 15 jours d'exposition des cellules aux différentes surfaces, nous constatons que l'activité ALP était meilleure pour le plastique, tout en restant très comparable entre la surface d'inox "lisse" et la surface nanostructurée. L'effet bénéfique de la nanostructure se ressent entre 15 et 21 jours d'exposition. Il n'est donc pas immédiat mais se ressent dans la durée, ce qui est prometteur.

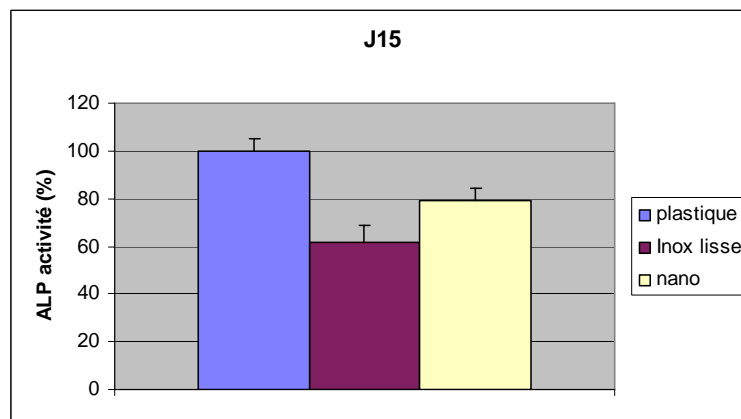
Les cellules ostéoblastiques se différencient donc bien mieux sur la surface nanostructurée que sur le plastique ou une surface du même matériau non structurée ("lisse"). Cette constatation induit que la nanostructure de surface joue un rôle très positif sur l'ostéointégration et la formation d'os directement sur la surface. Ce type de nanostructuration de surface pourrait donc améliorer grandement l'ostéointégration d'implants, et accélérer la cicatrisation de l'os autour de l'implant (gain d'un facteur 3 par rapport à une surface "lisse").

L'observation MEB des cellules adhérant à la surface tend à confirmer ces résultats prometteurs. La figure B.12 montre des cellules "collées" sur deux types de surface : "lisse" (figure B.12.a,b) et nanostructurée (figure B.12.c,d) après 1 heure seulement d'exposition de la surface aux cellules ostéoblastiques. Sur la surface "lisse", les cellules ont une forme globulaire tridimensionnelle et circulaire (type "oeuf au plat"). Une telle morphologie des cellules implique un faible mouillage des cellules sur la surface. Au contraire, les cellules déposées sur la surface nanostructurée ont une forme aplatie bidimensionnelle, signe d'un bon mouillage sur la surface. Un bon mouillage est une condition nécessaire pour une bonne adhésion de la cellule sur la surface.

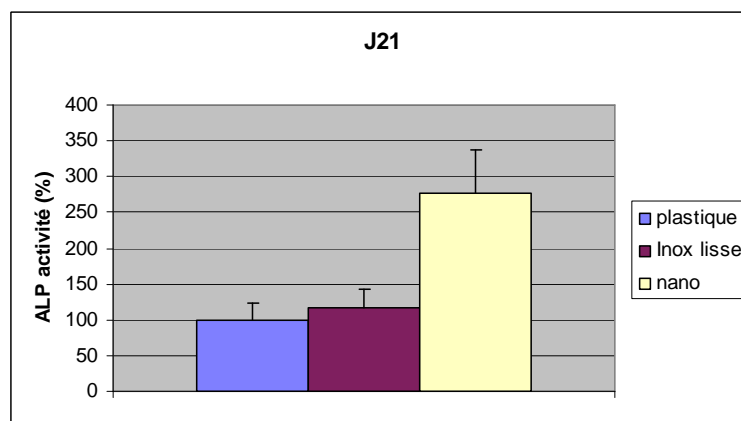
Par ailleurs, les figures B.12.c et d affichent des cellules étirées, non circulaires. Ces "étirements" sont le résultat d'ancrages de filipodes sur la surface loin de la cellule et sont caractéristiques d'une bonne adhésion cellulaire sur la surface. La présence de ces filipodes montre que la cellule est mobile sur la surface et s'y plaît. En effet, à proximité de la surface, une cellule ostéoblastique va envoyer ses filipodes pour s'y accrocher. Les dimensions de ces filipodes sont de l'ordre de quelques microns en longueur et d'une centaine de nanomètres en diamètre. Il est probable que les cellules s'accrochent de plusieurs manières sur la surface. Elles peuvent en effet s'accrocher en "enfonçant" les filipodes dans les trous de la surface, ou en les emmêlant autour d'aspérités. Dans le cas de cette étude, il n'y a pas d'aspérité, et les dimensions des cavités de surface étant similaires à celles du diamètre des filipodes, il est probable que ces filipodes s'y introduisent. La "microgéométrie" de la surface a donc un effet très important sur l'attachement et la mobilité cellulaires.



(a) Après 8 jours d'exposition.

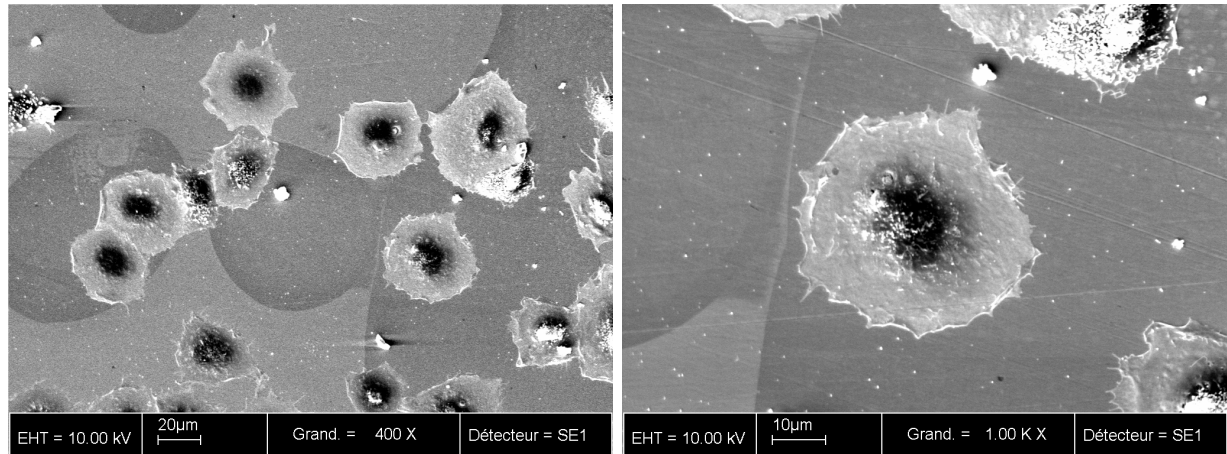


(b) Après 15 jours d'exposition.



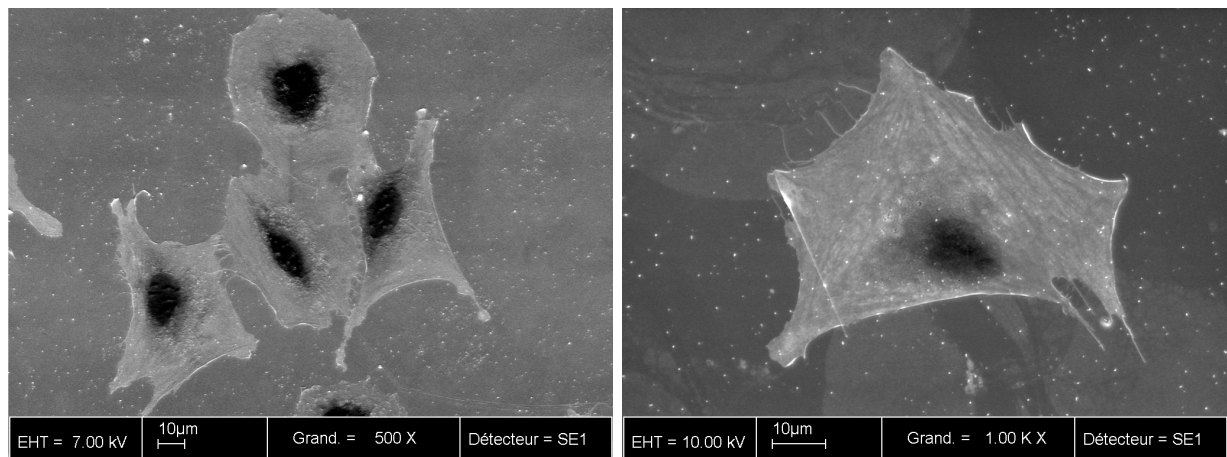
(c) Après 21 jours d'exposition.

FIG. B.11: Activité ALP (%) rapportée à celle du plastique pour les trois surfaces et trois durées d'exposition de cellules aux surfaces.



(a) Ostéoblastes sur la surface "lisse". Grandissement : X400

(b) Ostéoblastes sur la surface "lisse". Grandissement : X1000



(c) Ostéoblastes sur la surface nanostructurée. Grandissement : X500

(d) Ostéoblastes sur la surface nanostructurée. Grandissement : X1000

FIG. B.12: Clichés MEB des ostéoblastes sur les surfaces "lisse" (a,b) et nanostructurée (c,d) après déshydratation.

B.4 Conclusion et perspectives

Cette étude préliminaire est très prometteuse. En effet, il en ressort qu'en changeant uniquement la structure de la surface à des échelles submicroniques voire nanométriques, l'adhésion, la mobilité et la différenciation cellulaires ont été considérablement améliorées. Les causes de cette amélioration sont encore floues à l'heure actuelle, mais des images AFM ou MEB-FEG des cellules sur la surface nanostructurée devraient donner des informations sur le type d'interaction existant entre la cellule et la surface. Il devrait être possible, par exemple, de visualiser les sites d'ancrage des filipodes sur la surface. Afin de confirmer ces résultats, une seconde série d'expériences est en préparation actuellement, afin de comparer uniquement les surface "lisse" et nanostructurée. Il est aussi envisagé d'effectuer des comptages de cellules adhérentes au bout de 1, 4, 8 et 24 heures, ainsi que des observations au MEB de la morphologie des cellules au bout des mêmes durées d'exposition.

Les résultats obtenus jusqu'à présent sont très séduisants et ils induisent un grand nombre d'études à venir à l'interface de la science des matériaux et de la biologie. En effet, l'intérêt majeur de ces surfaces nanostructurées, mis à part le fait qu'elles favorisent la prolifération et la différenciation cellulaires, est qu'elles sont modifiables à volonté (notamment le pas du réseau de pores) et qu'elles peuvent être obtenues sur des surfaces de géométrie complexe, de manière extrêmement simple. Ce dernier point intéresse particulièrement les implants osseux (prothèses de hanches, ou dentaires) qui possèdent une géométrie compliquée.

Bibliographie

- [1] M. Faraday **Philos. Mag.** **9**, 57 (1836).
- [2] C.T. Schönbein **Philos. Mag.** **9**, 53 (1836).
- [3] M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25 °C*, Paris 1963.
- [4] G.S. Eklund **J. Electrochem. Soc.** **121**, 467 (1974).
- [5] G. Wranglen – *Pitting and sulphide inclusions in steel* – **Corrosion Science** **14**(5), 331–349 (1974).
- [6] I. Olefjord, B. Brox and U. Jelvestam – *Surface composition of stainless steels during anodic dissolution and passivation studied by ESCA* – **J. Electrochem. Soc.** **132**(12), 2854–2861 (1985).
- [7] M. Bojinov, G. Fabricius, T. Laitinen, K. Mäkelä, T. Saario and G. Sundholm – *Coupling between ionic defect structure and electronic conduction in passive films on iron, chromium and iron-chromium alloys* – **Electrochimica Acta** **45**, 2029–2048 (2000).
- [8] D.E. Williams, J. Stewart and P.H. Balkwill – *The nucleation, growth and stability of micropits in stainless steel* – **Corrosion Science** **36**(7), 1213–1235 (1994).
- [9] G.O. Ilevbare and G.T. Burstein – *The inhibition of pitting corrosion of stainless steels by chromate and molybdate ions* – **Corrosion Science** **45**, 1545–1569 (2003).
- [10] A.R. Brooks, C.R. Clayton, K. Doss and Y.C. Lu **J. Electrochem. Soc.** **133**(12), 2459–2464 (1986).
- [11] J.A. Bardwell and B. MacDougall – *Pitting of iron by chloride in borate buffer solution. Role of the anodic oxide film* – **J. Electrochem. Soc.** **135**, 2157–2161 (1988).
- [12] J.A. Bardwell and B. MacDougall – *Involvement of surface oxide films on iron in halide-induced pitting* – **Electrochimica Acta** **34**(2), 229–232 (1992).
- [13] H.W. Pickering – *The role of electrode potential distribution in corrosion processes* – **Mater. Sci. Engineer. A** **198**, 213–223 (1995).
- [14] R.C. Newman – *2001 W.R. Whitney Award Lecture : Understanding the corrosion of stainless steel* – **Corrosion-NACE** **57**(12), 1030–1041 (2001).
- [15] P. Ernst and R.C. Newman – *Pit growth studies in stainless steel foils. II. Effect of temperature, chloride concentration and sulphate addition* – **Corrosion Science** **44**, 943–954 (2002).

- [16] R.W. Staehle, Stress-corrosion cracking and hydrogen embrittlement of iron-base alloys page 180, NACE Houston 1977.
- [17] E.N. Pugh, Atomistic of fracture page 997, Plenum New York 1983.
- [18] C.Y. Chao, L.F. Lin and D.D. Macdonald **J. Electrochem. Soc.** **128**, 1191 (1981).
- [19] C.Y. Chao, L.F. Lin and D.D. Macdonald **J. Electrochem. Soc.** **128**, 1194 (1981).
- [20] G. Binnig, C.F. Quate and C.H. Gerber – *Atomic force microscope* – **Phys. Rev. Lett.** **56**(9), 930–934 (1986).
- [21] V. Maurice, W.P. Yang and P. Marcus – *X-ray photoelectron spectroscopy and scanning tunneling microscopy study of passive films formed on (100) Fe-18Cr-13Ni single crystals surfaces* – **J. Electrochem. Soc.** **145**(3), 909–920 (1998).
- [22] I. Reynaud-Laporte, M. Vayer, J.P. Kauffmann and R. Erre – *An electrochemical-AFM study of the initiation of the pitting corrosion of a martensitic stainless steel* – **Microsc. Microanal. Microstruct.** **8**, 175–185 (1997).
- [23] R.E. Williford, C.F. Windish Jr and R.H. Jones – *In situ observations of the early stages of localized corrosion in type 304 SS using the electrochemical atomic force microscope* – **Mater. Sci. Engineer. A** **288**, 54–60 (2000).
- [24] V. Guillaumin, P. Schmutz and G.S. Frankel – *Characterisation of corrosion interfaces by the scanning kelvin probe force microscopy technique* – **J. Electrochem. Soc.** **148**(5), B163–B173 (2001).
- [25] Z. Szlarska-Smialowska **Corrosion-NACE** **28**, 389 (1972).
- [26] J. Stewart and D.E. Williams – *The initiation of pitting corrosion on austenitic stainless steel : on the role and importance of sulphide inclusions* – **Corrosion Science** **33**(3), 457–463 (1992).
- [27] M.A. Baker and J.E. Castle – *The initiation of pitting corrosion of stainless steels at oxide inclusions* – **Corrosion Science** **33**(8), 1295–1312 (1992).
- [28] N. Cabrera and N.F. Mott – *Theory of the oxidation of metals* – **Rep. Prog. Phys.** **12**, 163–184 (1948-49).
- [29] F.P. Fehlner and N.F. Mott **Oxid. Metals** **2**, 59 (1970).
- [30] J.A. Davies, B. Domeij, J.P.S. Pringle and F. Brown **J. Electrochem. Soc.** **112**, 675 (1965).
- [31] P.C.J. Graat and M.A.J. Somers – *Simultaneous determination of composition and thickness of thin iron-oxide films from XPS Fe 2p spectra* – **Appl. Surf. Sci.** **100/101**, 36–40 (1996).
- [32] T.-C. Lin, G. Seshadri and J.A. Kelber – *A consistent method for quantitative XPS peak analysis of thin oxide films on clean polycrystalline iron surfaces* – **Appl. Surf. Sci.** **119**(1-2), 83–92 (1997).
- [33] S.J. Roosendaal, B. van Asselen, J.W. Elsenaar, A.M. Vredenberg and F.H.P.M. Habraken – *The oxidation state of Fe(100) after initial oxidation in O₂* – **Surf. Sci.** **442**(3), 329–337 (1999).

- [34] J.S. Arlow, D.F. Mitchell and M.J. Graham – *The mechanism and kinetics of the oxidation of Cr(100) single-crystal surfaces studied by reflection high-energy electron diffraction, x-ray emission spectroscopy, and secondary ion mass spectrometry/Auger sputter depth profiling* – **J. Vac. Sci. Technol. A** **5**(4), 572–576 (1987).
- [35] J. Mankowski and S. Szklarska-Smialowska – *The effect of specimen position on the shape of corrosion pits in an austenitic stainless steel* – **Corrosion Science** **17**(9), 725–735 (1977).
- [36] H.-H. Strehblow and M.B. Ives – *On the electrochemical conditions within small pits* – **Corrosion Science** **16**(5), 317 (1976).
- [37] H.-H. Strehblow and B. Titze – *Pitting potentials and inhibition potentials of iron and nickel for different aggressive and inhibiting anions* – **Corrosion Science** **17**(6), 461 (1977).
- [38] M.P. Ryan, R.C. Newmann and G.E. Thompson – *An STM study of the passive film formed on iron in borate buffer solution* – **J. Electrochem. Soc.** **142**(10), L177–L179 (1995).
- [39] M.F. Toney, A.J. Davenport, L.J. Oblonsky, M.P. Ryan and C.M. Vitus – *Atomic Structure of the Passive Oxide Film Formed on Iron* – **Phys. Rev. Lett.** **79**(21), 4282–4285 (1997).
- [40] S. Hendy, B. Walker, N. Laycock and M. Ryan – *Ab initio studies of passive film formed on iron* – **Phys. Rev. B** **67**, 085407 1–10 (2003).
- [41] C.L. McBee and J. Kruger – *Nature of passive films on iron-chromium alloys* – **Electrochimica Acta** **17**(8), 1337–1341 (1972).
- [42] C.R. Clayton and I. Olefjord, Corrosion mechanisms in theory and practice, second edition chapter Passivity of austenitic stainless steels, page 287, Marcel DECKER New York 2002.
- [43] J. Horvath and H.H. Uhlig **J. Electrochem. Soc.** **115**, 791 (1968).
- [44] C.R. Clayton and Y.C. Lu – *A bipolar model of the passivity of stainless steel : the role of Mo addition* – **J. Electrochem. Soc.** **133**(12), 2465–2473 (1986).
- [45] M.G.S. Ferreira, M. Da Cunha Belo, N.E. Hakiki, G. Goodlet, M.F. Montemor and A.M.P. Somões – *Semiconducting properties of oxide and passive films formed on AISI 304 stainless steel and alloy 600* – **J. Braz. Chem. Soc.** **13**(4), 433–440 (2002).
- [46] L.J. Oblonsky, M.P. Ryan and H.S. Isaacs – *In Situ Determination of the Composition of Surface Films Formed on Fe-Cr Alloys* – **J. Electrochem. Soc.** **145**(6), 1922–1932 (1998).
- [47] M. Sakashita and N. Sato – *The effect of molybdate anion on the ion-selectivity of hydrous ferric oxide films in chloride solutions* – **Corrosion Science** **17**(6), 473–486 (1977).
- [48] C.L. Rollinson, Comprehensive inorganic chemistry volume 3 page 623, Pergamon Press Oxford 1973.
- [49] M. Pagitsas and D. Sazou – *Current oscillations induced by chlorides during the passive-active transition of iron in a sulfuric acid solution* – **J. Electroanal. Chem.** **471**, 132–145 (1999).

- [50] L. Wegrelius and I. Olefjord, Passivation of metals and semiconductors volume 185-188 page 347, Mater. Sci. Forum 1995.
- [51] L. Wegrelius, F. Falkenberg and I. Olefjord – *Passivation of Stainless Steels in Hydrochloric Acid* – **J. Electrochem. Soc.** **146**(4), 1397–1406 (1999).
- [52] F. Falkenberg and I. Olefjord, International symposium in honor of professor norio sato : Passivity and localized corrosion, Pennington, New Jersey 1999 Electrochemical Society.
- [53] H. Ogawa, H. Omata, I. Itoh and H. Okada **Corrosion-NACE** **34**, 53 (1978).
- [54] J.M. Bastidas, C.L. Torres, E. Cano and J.L. Polo – *Influence of molybdenum on passivation of polarised stainless steels in a chloride environment* – **Corrosion Science** **44**, 625–633 (2002).
- [55] G.O. Ilevbare and G.T. Burstein – *The role of alloyed molybdenum in the inhibition of pitting corrosion in stainless steels* – **Corrosion Science** **43**, 485–513 (2001).
- [56] R.D. Willenbruch, C.R. Clayton, M. Oversluizen, D. Kim and Y.C. Lu.
- [57] I. Olefjord and C.R. Clayton **ISI Int.** **31**(2), 134 (1991).
- [58] V. Maurice, S. Cadot and P. Marcus – *XPS, LEED and STM study of thin oxide films formed on Cr(110)* – **Surf. Sci.** **458**, 195–215 (2000).
- [59] M.P. Ryan, R.C. Newmann and G.E. Thompson – *Atomically resolved STM of oxide film structures on Fe-Cr alloys during passivation in sulfuric acid solution* – **J. Electrochem. Soc.** **141**(12), L164–L165 (1994).
- [60] V. Maurice, W.P. Yang and P. Marcus – *XPS and STM study of passive films formed on Fe-22Cr (110) single crystals surfaces* – **J. Electrochem. Soc.** **143**(4), 1182–1200 (1996).
- [61] C.-O.A. Olsson and D. Landolt – *Passive films on stainless steels—chemistry, structure and growth* – **Electrochimica Acta** **48**, 1093–1104 (2003).
- [62] H. Nanjo, R.C. Newmann and N. Sanada – *Atomic images of 304SS surface after electrochemical treatments* – **Appl. Surf. Sci.** **121/122**, 253–256 (1997).
- [63] V. Vignal, J.C. Roux, J.M. Olive, D. Desjardins and V. Genton – *Morphological analysis of stainless steel scale like surface morphology using STM and AFM* – **Acta Mater.** **46**(1), 149–157 (1998).
- [64] T.P. Hoar, D.C. Mears and G.P. Rothwell – *The relationships between anodic passivity, brightening and pitting* – **Corrosion Science** **5**(4), 279–289 (1965).
- [65] N. Sato – *A theory for breakdown of anodic oxide films on metals* – **Electrochimica Acta** **16**(10), 1683–1692 (1971).
- [66] N. Sato and H.-H. Strehblow – *The anodic oxide film on iron in neutral solution* – **Electrochimica Acta** **16**(11), 1909–1921 (1971).
- [67] Ya. J. Kolotyrkin **Corrosion NACE** **19**, 261 (1964).
- [68] T.P. Hoar and W.R. Jacob **Nature** **216**, 1299 (1967).
- [69] A.G. Revez and J. Kruger, Passivity of metals page 137, The Electrochemical Society Princeton, NJ 1978.

- [70] J. Augustynski, Passivity of metals page 285, The Electrochemical Society Princeton, NJ 1978.
- [71] S. Meitra and E.D. Verink, Passivity of metals page 309, The Electrochemical Society Princeton, NJ 1978.
- [72] S. Haupt and H.-H. Strehblow – *Corrosion, layer formation, and oxide reduction of passive iron in alkaline solution : a combined electrochemical and surface analytical study* – **Langmuir** **3**, 873–885 (1987).
- [73] S.P. Mattin and G.T. Burstein, Progress in the understanding and prevention of corrosion page 1109, Institute of Materials 1993.
- [74] H-H. Strehblow, Corrosion mechanisms in theory and practice, second edition chapter Mechanisms of Pitting Corrosion, Marcel DECKER New York 2002.
- [75] V. Maurice, V. Inard and P. Marcus, Number PV 98-17 1998.
- [76] Th.R. Beck and R.C. Alkire **J. Electrochem. Soc.** **126**, 1662 (1979).
- [77] G. Engelhardt and H.-H. Strehblow – *A quantitative method of describing ionic transfer processes in electrolytes under metal corrosion* – **J. Electroanal. Chem.** **365**(1-2), 7–18 (1994).
- [78] K.J. Vetter and H.-H. Strehblow, Localized corrosion page 240, NACE Houston 1974.
- [79] H. Böhni – *Breakdown of passivity and localized corrosion processes* – **Langmuir** **3**, 924–930 (1987).
- [80] B. Baroux, C. Lemaitre and F. Dabost, Les aciers inoxydables chapter Corrosion par piqûres et corrosion caverneuse, page 307, Les Editions de Physique 1990.
- [81] P. Ernst and R.C. Newman – *Pit growth studies in stainless steel foils. I. Introduction and pit growth kinetics* – **Corrosion Science** **44**, 927–941 (2002).
- [82] G. Engelhardt and D.D. Macdonald – *Estimation of corrosion cavity growth rate for predicting system service life* – **Corrosion Science** **46**, 1159–1187 (2004).
- [83] B. Malki and B. Baroux – *Computer simulation of the corrosion pit growth* – **Corrosion Science** **47**, 171–182 (2005).
- [84] A.J. Sedriks **Int. Met. Rev.** **28**, 295 (1983).
- [85] P.E. Mannning, D.J. Duquette and W.F. Savage **Corrosion-NACE** **36**, 313 (1980).
- [86] M.A. Baker and J.E. Castle – *The initiation of pitting corrosion at MnS inclusions* – **Corrosion Science** **34**(4), 667–682 (1993).
- [87] R. Ke and R. Alkire – *Surface analysis of corrosion pits initiated at MnS inclusions in 304 stainless steel* – **J. Electrochem. Soc.** **139**(6), 1573–1580 (1992).
- [88] A. Szummer and M. Janik-Czachor **Br. Corros. J.** **9**, 216 (1974).
- [89] E.G. Webb, T. Suter and R.C. Alkire – *Microelectrochemical measurements of the dissolution of single MnS inclusions, and the prediction of the critical conditions for pit initiation on stainless steel* – **J. Electrochem. Soc.** **148**(5), B186–B195 (2001).

- [90] E.A. Trillo and L.E. Murr – *Effects of carbon content, deformation, and interfacial energetics on carbide precipitation and corrosion sensitization in 304 stainless steel* – **Acta Mater.** **47**(1), 235–245 (1999).
- [91] S.V. Phadnis, A.K. Satpati, K.P. Muthe, J.C. Vyas and R.I. Sunderasen – *Comparison of rolled and heat treated SS304 in chloride solution using electrochemical and XPS techniques* – **Corrosion Science** **45**, 2467–2483 (2003).
- [92] T. Shibata and T. Takeyama **Corrosion-NACE** **33**(7), 243–251 (1977).
- [93] D.D. Macdonald and M. Urquidi-Macdonald – *Distribution functions for the breakdown of passive films* – **Electrochimica Acta** **31**(8), 1079–1086 (1986).
- [94] T. Shibata – *Stochastic studies of passivity breakdown* – **Corrosion Science** **31**, 413–423 (1990).
- [95] R. Oltra and M. Keddam, Les aciers inoxydables chapter Techniques électrochimiques pour l'étude de la corrosion, page 228, Les Editions de Physique 1990.
- [96] B. Baroux, Corrosion mechanisms in theory and practice, second edition chapter Further insights on the pitting corrosion of stainless steels, Marcel DECKER New York 2002.
- [97] J.L. Crolet, L. Seraphin and R. Tricot **C.R. Acad. Sci. Paris** **280C**, 333 (1975).
- [98] S. Prades, Mécanismes de rupture du verre à l'échelle nanométrique 2004.
- [99] F.P. Ford, *Corrosion Processes*, Applied Science Publishers 1982.
- [100] F.P. Ford, Environmental-induced cracking of metals page 139, NACE Houston 1990.
- [101] F.P. Ford, *Corrosion sous contraintes*, Les Editions de Physique Les Ulis 1992.
- [102] P.L. Andresen **Corrosion-NACE** **47**, 9–17 (1991).
- [103] R.C. Newman, K. Sieradzki and H.S. Isaacs **Metall. Trans. A** **13A**, 2015 (1982).
- [104] K. Sieradzki and R.C. Newman **Philos. Mag. A** **51**, 95 (1985).
- [105] K. Sieradzki and R.C. Newman – *Stress-corrosion cracking* – **J. Phys. Chem. Solids** **48**(11), 1101–1113 (1987).
- [106] R.C. Newman and K. Sieradzki, Chemistry and physics of fracture page 597, Martinus Nijhoff Dordrecht 1987.
- [107] K. Sieradzki, Chemistry and physics of fracture page 219, Martinus Nijhoff Dordrecht 1987.
- [108] K. Sieradzki, Environmental-induced cracking of metals page 125, NACE Houston 1990.
- [109] T.B. Cassagne, *Corrosion sous contraintes*, Les Editions de Physique Les Ulis 1992.
- [110] J.I. Dickson, A.J. Russel and D. Tromans **Can. Met. Q.** **19**, 161 (1980).
- [111] M.T. Hahn and E.N. Pugh **Corrosion-NACE** **36**, 380 (1980).
- [112] D.V. Beggs, M.T. Hahn and E.N. Pugh, Proceedings of the A.R. Troiano Honorary Symposium on hydrogen embrittlement and stress-corrosion cracking, Metals Park, OH 1984 ASM.

- [113] H. Stenzel, H. Vehoff and P. Neumann, Chemistry and physics of fracture page 652, Martinus Nijhoff Dordrecht 1987.
- [114] K. Sieradzki, R.L. Sabatini and R.C. Newman **Metall. Trans. A.** **15A**, 1941 (1984).
- [115] J.A. Beavers and E.N. Pugh **Metall. Trans. A** **11A**, 809 (1980).
- [116] R.C. Newman, Corrosion mechanisms in theory and practice chapter Stress-corrosion cracking mechanisms, pages 399–450, Marcel Dekker New York 2002.
- [117] C. García, F. Martín, P. de Tiedra, J.A. Heredero and M.L. Aparicio – *Effects of prior cold work and sensitization heat treatment on chloride stress corrosion cracking in type 304L stainless steel* – **Corrosion Science** **43**, 1519–1539 (2001).
- [118] P. Combrade, Les aciers inoxydables chapter Corrosion sous contrainte et fatigue-corrosion, page 333, Les Editions de Physique 1990.
- [119] R.C. Newman, Corrosion chemistry within pits, crevices and cracks page 317, HMSO London 1987.
- [120] K. Tamaki, S. Tsujikawa and Y. Hisamatsu, Advances in localized corrosion page 207, NACE Houston 1991.
- [121] R.C. Newman, R.R. Corderman and K. Sieradzki **Br. Corros. J.** **24**, 143 (1989).
- [122] W.J.R. Nisbet, G.W. Lorimer and R.C. Newman – *A transmission electron microscopy study of stress corrosion cracking in stainless steels* – **Corrosion Science** **35**(1-4), 457–469 (1993).
- [123] T. Magnin and J. Lepinoux, Metallurgical aspects of the brittle SCC in austenitic stainless steels page 323, TMS Warrendale, PA 1992.
- [124] T. Magnin, Corrosion-déformation interactions page 27, T. Magnin and J.M. Gras 1993.
- [125] W.F. Flanagan, P. Bastias and B.D. Lichter – *A theory of transgranular stress-corrosion cracking* – **Acta Metall. Mater.** **39**(4), 695–705 (1991).
- [126] L. Shiqiong, J.I. Dickson, J.-P. Bailon and D. Tromans – *The influence of the stress intensity factor on the fractography of stress corrosion cracking of 316 stainless steel* – **Mater. Sci. Engineer. A** **119**, 59–72 (1989).
- [127] J.I. Dickson, D. Tromans, S. Li, S. El Omari and X.Z. Wu, Corrosion-déformation interactions page 643, T. Magnin and J.M. Gras 1993.
- [128] H. Uchida, M. Yamashita, S. Inoue and K. Koterazawa – *In situ observations of crack nucleation and growth during stress corrosion by scanning vibrating electrode technique* – **Mater. Sci. Engineer. A** **319-321**, 496–500 (2001).
- [129] J.R. Galvele – *A stress corrosion cracking mechanism based on surface mobility* – **Corrosion Science** **27**(1), 1–33 (1987).
- [130] J.R. Galvele, Parkins symposium on fundamental aspects of stress-corrosion cracking page 85, TMS Warrendale, PA 1992.
- [131] J.R. Galvele, Corrosion-déformation interactions CDI'92, T. Magnin and J.M. Gras 1993.

- [132] K. Sieradzki and F.J. Friedersdorf – *Notes on the surface mobility mechanism of stress-corrosion cracking* – **Corrosion Science** **36**(4), 669–675 (1994).
- [133] V. Vignal, R. Oltra, M. Verneau and L. Coudreuse – *Influence of an elastic stress on the conductivity of passive films* – **Mater. Sci. Engineer. A** **303**, 173–178 (2001).
- [134] V. Vignal, C. Valot, R. Oltra, M. Verneau and L. Coudreuse – *Analogy between the effects of a mechanical and chemical perturbation on the conductivity of passive films* – **Corrosion Science** **44**, 1477–1496 (2002).
- [135] N. Mary, V. Vignal, R. Oltra and L. Coudreuse – *Advances in local mechanoelectrochemistry for detecting pitting corrosion in duplex steels* – **J. Mater. Res.** **19**(12), 3688–3694 (2004).
- [136] W. Li and D.Y. Li – *Variations of work function and corrosion behaviors of deformed copper surfaces* – **Appl. Surf. Sci.** **240**, 388–395 (2005).
- [137] R.M. Rynders, C.H. Paik, R. Ke and R.C. Alkire – *Use of in situ atomic force microscopy to image corrosion at inclusions* – **J. Electrochem. Soc.** **141**(6), 1439–1445 (1994).
- [138] B. Vuillemin, X. Philippe, R. Oltra, V. Vignal, L. Coudreuse, L.C. Dufour and E. Finot – *SVET, AFM and AES study of pitting corrosion initiated on MnS inclusions by microinjection* – **Corrosion Science** **45**, 1143–1159 (2003).
- [139] H. Krawiec, V. Vignal and R. Oltra – *Use of the electrochemical microcell technique and the SVET for monitoring pitting corrosion at MnS inclusions* – **Electrochem. Com.** **6**, 655–660 (2004).
- [140] H. Böhni, T. Suter and A. Schreyer – *Micro- and Nanotechniques to study localized corrosion* – **Electrochimica Acta** **40**(10), 1361–1368 (1995).
- [141] H. Böhni, T. Suter and F. Assi – *Micro-electrochemical techniques for studies of localized processes on metal surfaces in the nanometer range* – **Surf. Coat. Tech.** **130**, 80–86 (2000).
- [142] G.H. Koch, A.K. Agrawal, M.P.H. Brongers and A.W. Phelps, Corrosion 99, 1999.
- [143] T. Suter, E.G. Webb, H. Böhni and R.C. Alkire – *Pit initiation on stainless steels in 1 M NaCl with and without mechanical stress* – **J. Electrochem. Soc.** **148**(5), B174–B185 (2001).
- [144] F.J. Giessibl – *Advances in atomic force microscopy* – **Reviews of Modern Physics** **75**, 949–983 (2003).
- [145] R. Marcus, T. Ravi, T. Gmitter, K. Chin, D. Liu, W. Orvis, D. Ciarlo, C. Hunt and J. Trujillo – *Formation of silicon tips with 1 nm radius* – **Appl. Phys. Lett.** **56**, 236–238 (1990).
- [146] D.J. Dingley, K.Z. Baba-Kishi and V. Randle, *Atlas of Backscattering Kikuchi Diffraction Patterns*, Institute of Physics Publishing Bristol 1995.
- [147] J-L. Pouchou, *L'analyse EBSD : principes et applications*, GN-MEBA and SFP 2004.
- [148] J.T. Dickinson, R.F. Hariadi, S.C. Langford – *Nanometer scale investigations of chemical mechanical polishing mechanisms using scanning force microscopy* – **Finishing of advanced ceramics and glasses, Ceramics Transactions** **102**, 213–232 (2001).

- [149] P. Lacombe, B. Baroux and G. Béranger, *Les aciers inoxydables*, Les Editions de Physique 1990.
- [150] N. Mary, V. Vignal, R. Oltra and L. Coudreuse – *Finite-element and XRD methods for the determination of the residual surface stress field and the elastic-plastic behaviour of duplex steels* – **Philosophical Magazine** **85**(12), 1227–1242 (2005).
- [151] V. Vignal, J.C. Roux, J.M. Olive and D. Desjardins – *Scanning tunneling microscopic study of passive films formed on austenitic stainless steels in ambient air and in chloride media* – **Acta Mater.** **46**(1), 149–157 (1998).
- [152] D.Y. Li, L. Wang and W. Li – *Effects of grain size from micro scale to nanoscales on the yield strain of brass under compressive and tensile stresses using a Kelvin probing technique* – **Mater. Sci. Engineer. A** **384**, 355–360 (2004).
- [153] P.M. Aziz – *Application of the statistical theory of extreme values to the analysis of maximum pit depth data for aluminum* – **Corrosion-NACE** **12**(10), 495–506 (1956).
- [154] P. Villechaise, L. Sabatier and J.C. Girard – *On slip band features and crack initiation in fatigued 316L austenitic stainless steel : Part 1 : Analysis by electron back-scattered diffraction and atomic force microscopy* – **Mater. Sci. Engineer. A** **323**, 377–385 (2002).
- [155] J. Man, K. Obrtlík and J. Polák – *Study of surface relief evolution in fatigued 316L austenitic stainless steel by AFM* – **Mater. Sci. Engineer. A** **351**, 123–132 (2003).
- [156] S. Fréchart, F. Martin, C. Clément and J. Cousty – *AFM and EBSD combined study of plastic deformation in a duplex stainless steel* – **Mater. Sci. Engineer. A** page in press (2006).
- [157] J. Man, K. Obrtlík, C. Blochwitz and J. Polák – *Atomic force microscopy of surface relief in individual grains of fatigued 316L austenitic stainless steel* – **Acta Mater.** **50**, 3767–3780 (2002).
- [158] A. Taschl and O. Kolednik – *Erratum to 'On the experimental characterization of crystal plasticity in polycrystals'* – **Mater. Sci. Engineer. A** **364**, 384–399 (2004).
- [159] V. Vignal, R. Oltra and C. Josse – *Local analysis of the mechanical behaviour of inclusions-containing stainless steels under straining conditions* – **Scripta Mater.** **49**, 779–784 (2003).
- [160] J.P. O'Sullivan and G.C. Wood, The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium, volume A317 page 511 1970.
- [161] H.W. Liu, H.M. Guo, Y.L. Wang, Y.T. Wang, C.M. Shen and L. Wei – *Self-assembled stripes on the anodic aluminum oxide by atomic force microscope observation* – **Appl. Surf. Sci.** **219**, 282–289 (2003).
- [162] C.S. Cojocaru, J.M. Padovani, T. Wade, C. Mandoli, G. Jaskierowicz, J.E. Wegrowe, A. Fontcuberta i Morral and D. Pribat – *Conformal anodic oxidation of aluminum thin films* – **Nano Letters** **5**(4), 675–680 (2005).
- [163] M. Mikhaylova, M. Toprak, D.K. Kim, Y. Zhang and M. Muhammed – *nanowire formation by electrodeposition in modified nanoporous polycrystalline anodic alumina templates* – **Mat. Res. Soc. Symp. Proc.** **704**, W6.34.1–6 (2002).

- [164] H. Masuda and K. Fukuda – *Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina* – **Science** **268**, 1466–1468 (1995).
- [165] O. Jessensky, F. Müller and U. Gösele – *Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina* – **Appl. Phys. Lett.** **72**(10), 1173–1175 (1998).
- [166] A.P. Li, F. Müller and U. Gösele – *Polycrystalline and monocrystalline pore arrays with large interpore distance in anodic alumina* – **Electrochem. Solid-State Lett.** **3**(3), 131–134 (2000).
- [167] J. Li and D. Lampner – *In-situ AFM study of pitting corrosion of Cu thin films* – **Colloids and Surfaces A** **154**, 227–237 (1999).
- [168] R.M. Metzger, V. Konovalov, M. Sun, T. Xu, G. Zangari, B. Xu, M. Benali and W.D. Doyle – *Magnetic nanowires in hexagonally ordered pores of alumina* – **IEEE Trans. Magn.** **36**(1), 30–35.
- [169] V. Vignal, J.C. Roux, S. Flandrois and A. Fevrier – *Nanoscopic studies of stainless steel electropolishing* – **Corrosion Science** **42**, 1041–1053 (2000).
- [170] V. Vignal, J.-C. Roux, V. Genton, H. Saadaoui, S. Flandrois and D. Desjardins – *Cellules convectives observées durant l'électropolissage d'aciers inoxydables* – **C. R. Acad. Sci. Paris** **323**(II b), 713–719 (1996).
- [171] M. Bestehorn and P. Colinet – *Bénard-Marangoni convection of a binary mixture as an example of an oscillatory bifurcation under strong symmetry-breaking effects* – **Physica D** **145**, 84–109 (2000).
- [172] S. Xu, M. Li, Z. Mitov and E. Kumacheva – *Surface textures induced by convection in thin films of polymeric and polymerizable fluids* – **Prog. Organ. Coat.** **48**, 227–235 (2003).
- [173] V.V. Yuzhakov, P.V. Takhistov, A.E. Miller and H.-C. Chang – *Pattern selection during electropolishing due to double-layer effects* – **Chaos** **9**(1), 62–77 (1999).
- [174] A. Birner, A.-P. Li, U. Gösele, P. Kramper, V. Sandoghdar, J. Mlynek, K. Busch and V. Lehmann – *Transmission of a microcavity structure in a two-dimensional photonic crystal based on macroporous silicon* – **Mater. Sci. Semicond. Proc.** **3**, 487–491 (2000).
- [175] O.K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, K.G. Ong, A. Grimes and E.C. Dickey – *Highly ordered nanoporous alumina films : effect of pore size and uniformity on sensing performance* – **J. Mater. Res.** **17**(5), 1162–1171 (2002).
- [176] A.J. Bennett, Coupled nanostructure lattices : electron dynamics, experiments and future prospects 1999.
- [177] A.W.E. Hodgson, Y. Mueller, D. Forster and S. Virtanen – *Electrochemical characterisation of passive films on Ti alloys under simulated biological conditions* – **Electrochimica Acta** **47**, 1913–1923 (2002).
- [178] H.-H. Huang – *In situ surface electrochemical characterizations of Ti and Ti-6Al-4V alloy cultured with osteoblast-like cells* – **Biochem. Biophys. Res. Com.** **314**, 787–792 (2004).
- [179] E. Eisenbarth, D. Velten, K. Shenk-Meuser, P. Linez, V. Biehl, H. Duschner, J. Breme and H. Hildebrand – *Interactions between cells and titanium surfaces* – **Biomol. Eng.** **19**, 243–249 (2002).

-
- [180] F. Barrere, C.M. van der Valk, R.A. Dalmeijer, C.A. van Blitterswijk CA, K. de Groot and P. Layrolle – *In vitro and in vivo degradation of biomimetic octacalcium phosphate and carbonate apatite coatings on titanium implants* – **J. Biomed. Mater. Res. A.** **64**(2), 378–387 (2003).
- [181] R.J. Dekker, J.D. de Bruijn, M. Stigter, F. Barrere, P. Layrolle and C.A. van Blitterswijk – *Bone tissue engineering on amorphous carbonated apatite and crystalline octacalcium phosphate-coated titanium discs* – **Biomaterials** **26**(25), 5231–5239 (2005).
- [182] F. Barrere, C.M. van der Valk, R.A. Dalmeijer, G. Meijer, C.A. van Blitterswijk CA, K. de Groot and P. Layrolle – *Osteogenicity of octacalcium phosphate coatings applied on porous metal implants* – **J. Biomed. Mater. Res. A.** **66**(4), 779–788 (2003).
- [183] O. Zinger, K. Anselme, A. Denzer, P. Habersetzer, M. Wieland, J. Jeanfils, P. Hardouin and D. Landolt – *Time-dependent morphology and adhesion of osteoblastic cells on titanium model surfaces featuring scale-resolved topography* – **Biomaterials** **25**, 2695–2711 (2004).
- [184] C.C. Berry, G. Campbell, A. Spadaccino, M. Robertson, A.S.G. Adam and S.G. Curtis – *The influence of microscale topography on fibroblast attachment and motility* – **Biomaterials** **25**(216), 5781–5788 (2004).

